



TAMPEREEN TEKILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

EVELIINA SIPPOLA  
ADSORPTIOMODUULIN KEHITYS JA VALMISTUS ENERGIA-  
TEKNIIKAN SOVELLUKSIA VARTEN

DIPLOMITYÖ

Tarkastajat: professori Erkki Levä-  
nen, tohtorikoulutettava Matti Järve-  
läinen ja tohtorikoulutettava Arnold  
Ismailov

Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Teknisten tieteiden tiedekuntaneu-  
voston kokouksessa 9. joulukuuta  
2015

## TIIVISTELMÄ

**EVELIINA SIPPOLA:** Adsorptiomoduulin kehitys ja valmistus energiatekniikan sovelluksia varten

Materiaalitekniikan koulutusohjelma

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö 90 sivua, 2 liitesivua

Joulukuu 2015

Pääaine: Metallit ja Keraamit

Tarkastajat: Prof. Erkki Levänen, DI Matti Järveläinen ja DI Arnold Ismailov

Avainsanat: Adsorptio, desorptio, huokoinen rakenne, sorbentti, zeoliitti, wash-coating,

Energiantarve kasvaa vuosittain, mikä ajaa luomaan uusia tai kehittämään vanhoja tekniikoita energian tuotantoon. Energiatuotantoa on pyritty kehittämään esimerkiksi uuden materiaalivalintojen kautta. Huokoista keraamia käytetään nykyään esimerkiksi ajoneuvojen katalysaattoreissa, joissa sorbenttimateriaalin tehtävä on puhdistaa haitallisia kaasuja kiinnittämälle kaasut katalysaattorin pintaan. Atomien ja molekyylien kiinnittymistä pintaan voidaan hyödyntää myös muulla tavalla ja samalla parantaa sovelluskohteiden hyötysuhdetta. Tämän työn tarkoituksena on suunnitella ja valmistaa polttotilan kaasuja adsorboiva huokoinen rakenne energiatekniikan sovelluksia varten.

Tässä työssä valmistettiin kaksi sorbenttirakennetta. Toisessa puristettiin zeoliittipellettejä yhtenäiseksi moduuliksi ja toisessa pinnoitettiin washcoating-menetelmällä huokoista zeoliittia kordieriidista valmistetun hunajakennon pinnalle. Puristetut kappaleet olivat hauraita eivätkä kappaleeseen puristetut granulit sintraantuneet matalissa lämpötiloissa toisiinsa kiinni. Oletettavasti puristettuihin kappaleisiin saatiin lisää pinta-alaa, mutta kaasujen liikkumiseen vaaditut virtauskanavat tukkiutuivat granuleista murtuneella massalla. Mikroskopiaa käyttämällä huomattiin, että hunajakennot onnistuttiin pinnoittamaan kauttaaltaan ja hunajakennoihin jäi pinnoituksenkin jälkeen selkeät virtauskanavat. Massanmuutoksista voidaan päätellä, että zeoliittipinnoitteen määrä on pieni. Valmistukseen käytetyt materiaalit karakterisoitiin käyttäen mikroskopiaa, röntgendiffraktiomittauksia ja termisen analyysin menetelmiä. Eri karakterisointimenetelmien tuloksista voidaan todeta, että zeoliitti säilyttää kidemuotonsa ja huokoisen rakenteensa noin 700 °C:een asti riippumatta siitä onko zeoliitti jauheena tai pelletin osana.

Karakterisointien perusteella zeoliittijauhe säilyy aktiivisena myös pinnoituskäsittelyn aikana, mutta todennäköisesti kalsinoituu hunajakennon pintaan liian tiukasti, mikä pienentää adsorptiokapasiteettia. Sorbenttirakenteet tullaan tekemään ominaispinta-alaltaan suuremmiksi seuraavien projektien aikana. Sorbentin adsorptiokapasiteetti ei ollut riittävä kaikkien energiasovelluksien kannalta.

## ABSTRACT

**EVELIINA SIPPOLA:** The design and preparation of adsorption modules for applications of energy technologies

Master's Degree Programme in Materials Science

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 90 pages, 2 Appendix pages

December 2015

Major: Metallic and ceramic materials

Examiners: Prof. Erkki Levänen, M.Sc. Matti Järveläinen and M.Sc. Arnold Ismailov

Keywords: adsorption, desorption, sorbent, cellular solids, zeolite, washcoating

Energy consumption increases every day, which motivates to develop new and old techniques for energy capture. Porous materials are nowadays used for example in car catalysts to adsorb harmful gases. Gas adsorption can be utilized also in other applications. In this thesis the aim is to increase the efficiency of energy technologies. By adding sorbent into the energy applications, reduction in the need of external energy can be accomplished because of the two important phenomena, occurring on the sorbent: adsorption and desorption.

In this thesis adsorption modules have been designed and prepared in order to test their applicability in energy technologies, which have been built in Helsinki, Aalto University. Preparation of adsorption modules were carried out with two different forming methods where the aim was to improve properties of the original solutions. The forming methods were granule pressing and washcoating of honeycomb monolithic structures. Materials and structures were characterized with optical microscope, scanning electron microscope, thermogravimetry, differential thermal analysis, BET, dilatometry and specific measuring instrument for adsorption. Thermal properties of zeolite are suitable for applications of energy technologies because its structure remains stable till 700 °C, which is why zeolite is valid material choice.

Results show that zeolite powder is active after milling and calcination. BET results indicates that surface of zeolite on honeycomb monolith is too dense after sintering. Adsorption capacity is too low for use in energy applications because results indicates that adsorption capacity of zeolite surface decreases. Next project aims increasing of adsorption capacity.

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisessä yliopistossa tilaustyönä Helsingin Aalto yliopistolta. Pääsääntöisesti tutkimus tehtiin Tampereella, mutta todelliset funktionaaliset testimittaukset tehtiin Aalto yliopistolla. Tutkimus on liittynyt isompaan Ex-Po-projektiin. Suuri kiitos Aalto yliopistolle mahdollisuudesta osallistua tähän erittäin mielenkiintoiseen projektiin. Kiitos Aallon tutkimusryhmille miellyttävästä yhteistyöstä projektin aikana. Erityisesti kiitän emeritus professori Markku Lampista, joka esitteli projektin tavoitteet ja periaatteet alkumetreillä. Haluan myös kiittää ZeoChemiiä, joka on toimittanut zeoliittijauheita käytettäväksi projektin aikana.

Erityisesti haluaisin kiittää Coorstekiä ja työkavereitani Berthold Heinrichiä ja Torsten Endlichä. Haluaisin kiittää Coorstekiä heidän tarjoamastaan harjoittelupaikasta Saksan Laufissa, joka loi unohtumattomia muistoja, mutta myös opetti paljon teknisistä keraameista teollisuudessa. Haluan myös kiittää heitä kordieriittirakenteista, joita Coorstek toimitti käytettäväksi diplomityössäni.

Haluan myös kiittää diplomityönohjaajiani Matti Järveläistä ja Arnold Ismailovia, jotka ovat tukeneet ja neuvoneet projektin aikana ja luoneet uskoa työn valmistumiseen. Kiitokset professori Erkki Leväselle mahdollisuudesta tämän diplomityön tekoon. Haluaisin myös kiittää muita työkavereitani ja erityisesti keraamiryhmää. Suuri kiitos Jarmo Laaksolle, Leo Hyväriselle ja Markus Kakkoselle, joiden kanssa olen karakterisoinut diplomityössä käytettyjä materiaaleja.

Kiitän ystäviäni unohtumattomista hetkistä opiskeluvuosieni aikana TTY:llä. Me ollaan pidetty yhdessä hauskaa ja tuettu toisiamme tarvittaessa. Suurkiitos vanhemmilleni ja perheelleni, jotka ovat aina olleet tukenani ylä- ja alamäissä. Viimeisenä kiitos Christianille tuesta, rakkaudesta ja ymmärryksestä vuoden jokaisena päivänä.

Tampere, Joulukuussa 2015

Eveliina Sippola

# SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO.....	1
2.	RAKENTEELLINEN SORBENTTI .....	3
2.1	Sorbentin huokoisuus .....	4
2.1.1	Huokosten luokittelu huokostyyppin mukaan .....	5
2.1.2	Huokoisuuden luokittelu huokoskoon mukaan .....	6
2.1.3	Pintakemian vaikutus sorbenttiin .....	7
2.2	Muodonantomenetelmät rakenteellisen sorbentin valmistamiseksi .....	7
2.2.1	Huokoisen rakenteen perinteiset muodonantomenetelmät .....	8
2.2.2	Rakenteellisten sorbenttien valmistaminen ja muodonanto .....	9
2.2.2.1	Pelletit eli molekyyliseulat .....	10
2.2.2.2	Hunajakennomonoliitti .....	11
2.2.2.3	Laminaarinen rakenne .....	12
2.2.2.4	Vaahdot .....	13
2.3	Rakenteellisten sorbenttien pinnoittaminen .....	13
2.4	Sorbenttimateriaalit .....	14
2.4.1	Vakiintuneet materiaalit adsorptioprosesseissa .....	14
2.4.2	Zeoliitit .....	17
3.	ADSORPTIO JA DESORPTIO .....	20
3.1.	Adsorption potentiaalienergia .....	21
3.2.	Adsorptiolämpö .....	24
3.3	Sorbentin toimintaan vaikuttavia ominaisuuksia .....	24
3.4	Sorbentin regenerointi .....	26
3.5	Materiaalin valinta energiasovellukseen .....	27
4.	MATERIAALIT JA TUTKIMUSMENETELMÄT .....	31
4.1	Materiaalit .....	31
4.1.1	Zeoliittipelletit .....	31
4.1.2	Zeoliittijauheet .....	32
4.1.3	Kordieriitista valmistettu hunajakkenno .....	33
4.2	Tutkimusmenetelmät .....	34
4.2.1	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM) .....	34
4.2.2	Kaasuadsorption mittauss (BET) .....	35
4.2.3	Termogravimetrinen mittauss (TG) ja differentiaalinen termanalyysi (DTA) .....	36
4.2.4	Dilatometri .....	36
4.2.5	Röntgendiffraktion mittauss (XRD) .....	36
4.2.6	Dilatometri .....	37
4.2.7	Puristuskokeet .....	37
4.2.8	Adsorptiokyvyn mittaaminen testilaitteistossa .....	37
5.	MATERIAALIEN KARAKTERISOINTI .....	39
5.1	Zeoliittipellettien karakterisointi .....	39
5.1.1	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi .....	39
5.1.2	Kaasuadsorption mittauss .....	41

5.1.3	Termogravimetrinen mittaus ja differentiaalinen termanalyysi	42
5.1.4	Dilatometri	44
5.1.5	Röntgendiffraktio	46
5.1.6	Zeoliittipellettien puristuslujuudet	47
5.2	Zeoliittijauheiden karakterisointi	48
5.2.1	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi	48
5.2.2	Kaasunadsorptiomittaus	51
5.2.3	Termogravimetrinen mittaus ja differentiaalinen termodynaaminen analyysi	52
5.2.4	Dilatometri	53
5.2.5	Röntgendiffraktion mittaus	56
5.2.6	Zeoliittijauheiden puristuslujuus	58
5.3	Puristuslujuuden mittaus kordieriitista valmistetulle hunajakennolle	59
5.4	Zeoliittien karakterisointitulokset	59
6.	ADSORPTIOMODUULIEN VALMISTAMINEN	61
6.1.	Puristuksella valmistetut adsorptiomoduulit	61
6.2	Washcoating-menetelmällä valmistetut adsorptiomoduulit	62
6.3	Valmistettujen moduulien karakterisoinnin tulokset	64
6.2.1	Puristettujen kappaleiden karakterisointi	64
6.2.2	Washcoating-menetelmällä valmistettujen moduulien karakterisointi	65
6.2.3	Adsorptiotehokkuuden mittaus kaasunadsorptiomittauksen avulla	69
6.2.4	Sorption tehokkuuden mittaus testilaitteistossa	70
7.	JOHTOPÄÄTÖKSET	71
7.1	Termiset ominaisuudet	71
7.2	Pinta-ala ja kinetiikka	72
7.3	Adsorptiomoduulien valmistaminen	73
7.4	Adsorptiokäyttäytyminen	73
7.5	Testilaitteiston tulokset	74
8.	YHTEENVETO	75
	LÄHTEET	77

LIITE 1: TARKAT RÖNTGENDIFFRAKTIO Tulokset

LIITE 2: ZEOLIITILLA WACHCOATATTUJEN KAPPALEIDEN MASSAN MUUTOKSET

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

### *Käsitteet:*

Adsorptio	Atomien ja molekyylien kiinnittyminen pintaan
Desorptio	Atomien ja molekyylien irtoaminen pinnasta
Kapillaarikondensaatio	Prosessi, jossa paineen avulla tapahtuva adsorptio täyttää rakenteessa olevat huokoset
Sorbentti	Adsorboiva pinta
Adsorbaatti	Adsorboitu kaasu
Adsorptiivi	Adsorboitava kaasu
Fysisorptio	Pintaan kiinnittyminen heikkojen vuorovaikutusten Van der Waalsin voimien avulla
Kemisorptio	Pintaan kiinnittyminen kemiallisen sidoksen avulla

### *Lyhenteet:*

XRD	Röntgendiffraktio
SEM	Scanning electron microscopy
TG	Termogravimetri
DTA	Differential thermal analysis
BET	Brunauer–Emmett–Teller teoria ja siihen perustuva mittaus
F110	Zeoflair 110
F1000	Zeoflari 1000
Zeolite SA	Sigma-Aldrich:n “Zeolite” tuote

### *Symbolit:*

$\epsilon$	Huokoisuus
------------	------------

$V_p$	Huokoisen materiaali tilavuus
$V$	Tiiviin materiaalin tilavuus
$\Delta G$	Gibbsin vapaaenergian muutos
$\Delta H$	Entalpiian muutos
$T$	Lämpötila
$\Delta S$	Entropian muutos
$\emptyset$	Potentiaalienergia
$L$	Adsorptiomoduulin korkeus
$\mu$	Ilman kineettinen viskositeetti
$K$	Kozenyn vakio
$U_0$	Virtausnopeus
$r_v$	Virtauskanavan halkaisija
$S_v$	Adsorptiomoduulin ominaispinta-ala adsorptiomoduulin tilavuuden suhteen
$\Delta P$	Painehäviö
$r_m$	Adsorptiomoduulin halkaisija



# 1. JOHDANTO

Maailman energiatarpeen kasvaessa energiantuotannosta syntyvien päästöjen määrä kasvaa. Polttoaineiden muuttaminen energiaksi synnyttää ympäristölle haitallisia kaasuja, kuten hiilidioksidia ja typen oksideja. Koska päästöt muuttavat maapallon ekosysteemiä, on tärkeää, että energiantarpeen kasvaessa parannetaan energiantuotantomuotojen hyötysuhdetta säästääksemme luontoa. Yksi keino muokata energia käytettävään muotoon, on hyödyntää polttoainetta polttomoottorissa, jolloin energia voidaan siirtää esimerkiksi kulkuneuvojen liikkeeseen. Kulkuneuvoissa pyritään katalyyttien avulla pienentämään ympäristösaasteita, jotka johtuvat polttomoottorissa syntyvästä palamisesta [1]. Toimintaperiaate on yksinkertainen; huokoisesta materiaalista valmistetun katalyytin pintaan kiinnittyy haitallisia kaasuja. Samaa fysikaalista ilmiötä pyritään soveltamaan huokoisen adsorptiomoduulin muodossa, jolla olisi mahdollista nostaa energiatekniikan sovelluksien energiatehokkuutta. Tässä diplomityössä, joka on osa suurempaa Tekes-projektia ”Kalvotekniikalla paineistuvan polttoprosessi – energiahäviöiden minimoiminen palamisessa (ExPo)” on keskitytty energiatehokkuuden hyötysuhteen parantamiseen ja syntyvien päästöjen minimoimiseen.

Huokoisen keraamisen adsorptiomoduulin hyödyntäminen energiatekniikan sovelluksessa vähentää ulkoisen energian tarvetta prosesseissa, mikä johtaa energiatehokkuuden paranemiseen. Adsorptiomoduulin käyttö voi mahdollistaa uuden kehityssuunnan hyötysuhteen nostamiseen keskittyvälle tutkimukselle.

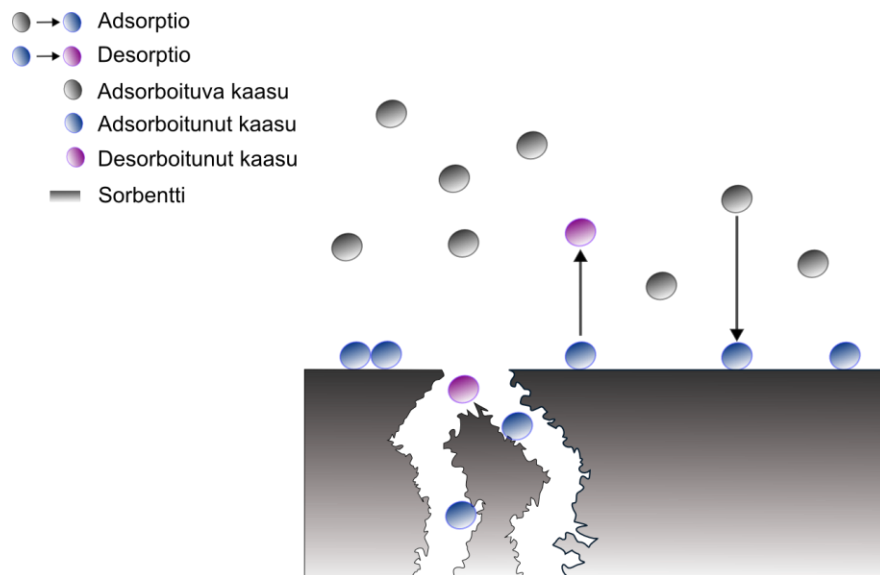
Diplomityössä on tarkoituksena suunnitella ja valmistaa kaasuja adsorboiva rakenne energiatekniikan sovelluksiin. Suunniteltua rakennetta ja valmistusmenetelmää voidaan soveltaa myös muissa nopeasyklisissä prosesseissa. Työn teoriaosassa paneudutaan huokoisen sorbenttirakenteen suunnitteluun ja valmistukseen vaikuttaviin tekijöihin. Sorbenttirakenne pyritään optimoimaan prosessille sopivaksi suunnittelemalla huokoinen virtaava rakenne. Rakenne valmistetaan materiaalista, jolla on suuri adsorptiokapasiteetti. Adsorptiomoduulin valmistuksessa käytettävät materiaalit karakterisoitiin ennen lopullisen rakenteen muodonantoa.

Työn rakenne jakautuu teoriaosaan ja kokeelliseen osaan. Luvussa 2 perehdytään adsorboivien rakenteiden valmistusteknisiin ominaisuuksiin ja muodonantomenetelmiin. Luvun tarkoituksena on selvittää mitä tarkoittaa sorbentti ja miten se voidaan valmistaa. Kappaleessa esitellään myös materiaalit, joita on käytetty muiden käyttökohteiden sorbenttirakenteissa. Luvussa 3 keskitytään fysikaaliseen ilmiöön, joka aiheuttaa pinnan ja molekyylien välisen kiinnittymisen ja irtoamisen. Esille otetaan myös sorbenttirakenteen ominaisuudet ja niiden vaikutus adsorptioon. Luvussa 3 perehdytään myös siihen,

miten sorbentti rakenteita voidaan regeneroida. Luvussa 4 esitellään diplomityössä käytetyt materiaalit ja niiden karakterisointiin käytetyt tutkimusmenetelmät. Materiaalien ja sorbenttirakenteiden karakterisointi esitellään luvuissa 5 ja 6. Luvuissa 7 ja 8 kerätään yhteen kaikki diplomityön aikaiset havainnot ja ehdotetaan mahdollisia tulevaisuuden tutkimuskohteita.

## 2. RAKENTEELLINEN SORBENTTI

Sorbentteja käytetään usean toimialan käyttökohteissa esimerkiksi kaasuerottelussa, nesteen ja kaasun puhdistuksessa voimalaitoksissa sekä kuivatteena astianpesukoneessa. Sorbentti on kiinteää materiaalia, jonka pinnalla tapahtuu ulkopuolisen faasin atomien ja molekyylien kiinnittyminen ja irtoaminen. Sorbentin pinnalla tarkoitetaan tässä tapauksessa myös rakenteessa huokosten sisäpintoja. [2] Materiaaleilla, joita käytetään sorbenteissa, on suuri ominaispinta-ala. Sorbentin rakenne strukturoidaan siten, että käyttökohteesta riippuen saadaan suurin mahdollinen pinta-ala adsorption käytettäväksi. Kiinnittyminen sorbentin pintaan tapahtuu kemiallisilla tai fysikaalisilla voimilla eikä pinnan ja ympäristön kaasujen tai nesteiden välillä tapahdu sekoittumista [3]. Vapaat molekyylit eivät sekoitu kiinteään faasiin. Sorbentin pintaan kiinnittymistä kutsutaan adsorptioksi ja pinnasta irtoamista desorptioksi. Adsorptiota, absorptiota ja desorptiota on käsitelty luvussa 3. Molekyylien liikkuvuuteen sorbentin huokosissa vaikuttaa myös kapillaarikondensaatio, joka perustuu molekyylien liikkumiseen kapillaarivoimien ajamana. [2,3,4,5 s.9-30] Kuvassa 1 on havainnollistettu molekyylien pintaan kiinnittymistä tai pinnasta irtoamista. Sorbentin sisällä tapahtuvaa pinnan ja molekyylien välistä vuorovaikutusta on havainnollistettu kuvan 1 virtauskanavassa.



**Kuva 1:** Adsorptioon liittyvät komponentit ja ilmiöt. Sorbentti on pinta, jossa adsorptio ja desorptio tapahtuu.

Sorbentti voidaan liittää osaksi prosesseja, jotka hyödyntävät eri tavoin kaasujen ja nesteiden adsorptiota ja desorptiota. [4] Sorbentin ominaisuuksien muuntelulla savutetaan

optimaalisia ratkaisuja käyttökohteesta riippuen. Esimerkiksi huokoisuudella pystytään vaikuttamaan rakenteen pinta-alaan, joka vaikuttaa sorbentin adsorptiokykyyn. [6,7,8]

Luvussa 2 on neljä kappaletta 2.1–2.4 alalukuineen. Kappaleiden tarkoitus on selvittää lukijalle miten sorbentin rakenteen ominaisuudet, valmistus- ja muodonantomenetelmät ja materiaalit vaikuttavat niiden toimivuuteen. Sorbentit voidaan jakaa kolmeen eri ryhmään rakenteensa, huokoskoon tai pintakemiallisen koostumuksensa mukaan. Seuraavissa kappaleissa esitellään huokoisen rakenteen eri ilmenemismuotoja ja niiden ominaisuuksia.

## 2.1 Sorbentin huokoisuus

Sorbenttien toiminta perustuu huokoisuuteen ja suureen pinta-alaan. Huokonen on tiiviin rakenteen sisään jäänyt tyhjä tila, jonka koko ja muoto voivat vaihdella, valmistus- ja muodonantomenetelmän mukaan. [9] Huokoisuus (eng. porosity/voidage) ( $\epsilon$ ) syntyy tiiviseen rakenteeseen jääneistä huokosista. Huokoisuus määritetään huokoisen rakenteen tilavuuden ( $V_p$ ) suhteella näennäistilavuuteen eli tiiviin materiaalin tilavuuteen ( $V$ ). Huokoisuuden määrittely on esitetty kaavassa 1. [10]

$$\epsilon = \frac{V_p}{V} \quad (1)$$

Huokoisen tilavuuden määrittäminen laskennallisesti on suhteellisen vaikeaa, minkä takia on kehitetty laitteistoja ja menetelmiä huokoisuuden selvittämiseksi. Huokosten määrittämiseen käytettävät laitteistot ja menetelmät mittaavat huokosen kukin eri tavalla. Tämän tarkoittaa, että eri menetelmillä tehnyt mittaukset eivät ole vertailtavissa toistensa kanssa. Esimerkiksi menetelmästä riippuen voidaan havaita vain suurimmat tai pienimmät huokokset. Huokosten ominaisuuksien mittaamiseen perustuvia menetelmiä ovat:

1. suora menetelmä (direct method), joka mittaa vain tiiviin rakenteen tilavuuden
2. optinen menetelmä (optical method), joka määrittelee huokoisuuden kiillotetun kappaleen pinnasta
3. imeytymiseen perustuva menetelmä (imbibition method), joka perustuu huokoiseen rakenteeseen imeytyneen nesteen määrän määrittämiseen
4. porometriset menetelmät (mercury injection method), jotka perustuvat elohopean puristamiseen huokoseen
5. kaasunlaajentumiseen perustuvat mittaukset (gas expansion method), jotka perustuvat paine-eron määrittämisen ennen ja jälkeen kaasualistuksen
6. tiheysmenetelmä (density method), jossa määritetään kappaleen bulkkitiheys ja kiinteän aineen tiheys. [11]

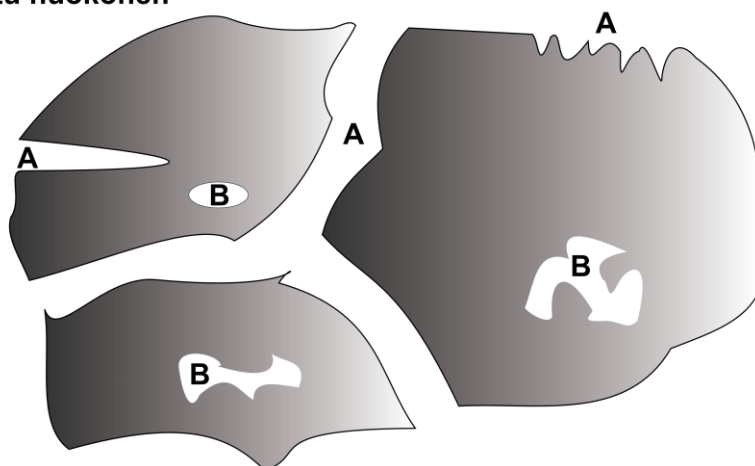
Huokoista rakennetta voidaan kuitenkin käyttää esimerkiksi kaasunerotteluprosessissa, jossa pyritään saamaan kaasu virtaamaan materiaaliin läpi jolloin rakenteeseen adsorboituvat huokosta suuremmat kaasumolekyylit. Kaasunerottelu saadaan aikaan yhdiste-

lemällä erikokoisia huokosia ja virtauskanavia. Huokokset voidaan jakaa huokostyyppin ja huokoskoon mukaan, joita käsitellään tarkemmin luvussa 2.1. [12]

### 2.1.1 Huokosten luokittelu huokostyyppin mukaan

Huokonen voi olla joko avoin tai suljettu, mitä on havainnollistettu kuvassa 2. Suljettu huokonen on bulkkirakenteen sisään jäänyt tyhjä tila, joka ei näy rakenteen ulkopinnalle. Suljettu huokoisuus laskee komponentin tiheyttä, mitä voidaan hyödyntää kevyempien kappaleiden valmistamisessa. Korkea huokoisuus kuitenkin heikentää mekaanisia ominaisuuksia. Sorbentin toimivuuden kannalta suljettu huokoisuus ei tuo lisäarvoa, sillä adsorptiota ei tapahdu suljetuissa huokosissa. [11,13] Avoin huokonen on havaittavissa rakenteen ulkopuolelta ja siihen on mahdollista virrata aineita ulkopuolelta. Avoimen huokosen koko ja muoto ovat usein suunniteltavissa ja muokattavissa olevia tekijöitä. Avoin huokoisuus voi ilmentyä eri tavoin kuten pinnankarkeutena tai kappaleen läpi kulkevana huokoisuutena. [11,13]

**A avoin huokonen**  
**B suljettu huokonen**



**Kuva 2:** Huokoisuuden eri muotoja

Huokoisessa rakenteessa muodostuu yhtenäisiä verkostoja sekä avoimien huokosten että suljettujen huokosten välillä kuitenkin niiden kohtaamatta toisiaan. Vain avoimien huokosten muodostamaa yhtenäistä verkostoa voidaan hyödyntää kaasunerotteluprosesseissa. Huokosten muodon avulla voidaan vaikuttaa esimerkiksi rakenteen ominaispinta-alan suuruuteen. Huokosten muoto voi olla hyvin säännönmukaista toisiinsa verrattuna tai täysin toisistaan eroavaa. Avoin huokoisuus voi olla yhdensuuntaista, suoraa, mutkittelevaa tai kaikkien näiden sekoitus. [11,13]

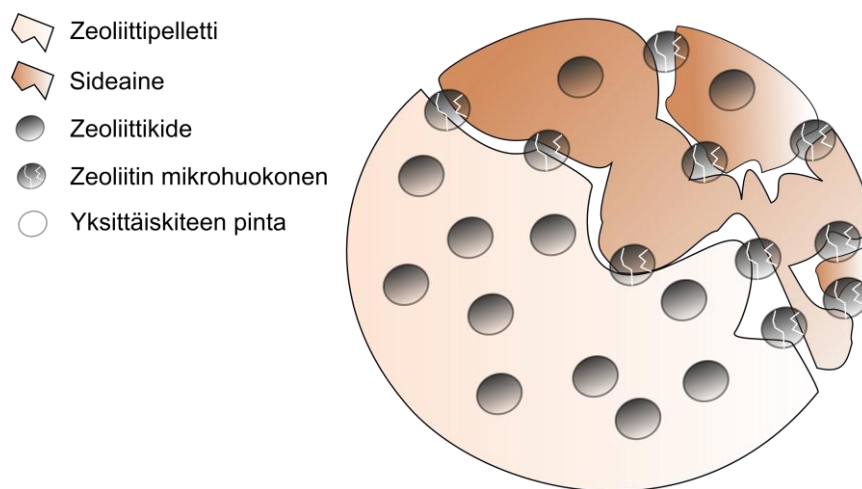
Avointa huokoisuutta voidaan hyödyntää nopeasyklisissä prosesseissa, joissa kaasun estoton virtaus on tärkeää. Tällaiset sovellukset hyödyntävät materiaalin pinnalla tapahtuvaa kiinnittymistä ja irtoamista. Kaasujen nopealla levittämällä rakenteeseen voidaan varmistua, että koko käytettävissä olevan rakenteen huokoisuus saadaan käyttöön. [11] Paine- ja konsentraatioerot aiheuttavat kaasun virtauksen rakenteen läpi. Käytän-

nössä avointa huokoisuutta tulee olla riittävän paljon, mutta kääntöpuolena huokoisuuden lisääminen pienentää adsorptioon käytettävän pinnan määrää. Virtauskanavisto vähentää materiaalin määrää komponentissa, joka tarkoittaa että adsorption hyödyntämää pinta-alaa on vähemmän käytössä. Sorbenttirakenteessa tapahtuva kaasujen virtaus ei perustu avointen huokosten olemassaoloon, vaan huokosten on muodostettava kanavisto sorbenttirakenteen läpi. [2]

### 2.1.2 Huokoisuuden luokittelu huokoskoon mukaan

Huokostyyppin ja huokosmuodon lisäksi avoimen huokosen hyödyntämiseen liittyy huokosten koon optimointi. Koko optimoidaan prosessissa kulkevien kaasujen molekyylikokojen mukaan. Kokonsa mukaan jaoteltuna huokokset ovat makro-, meso- tai mikrohuokosia. [14] Mikrohuokoisuus on kokoluokaltaan pienempää kuin 2 nm. Mikrohuokonen on pienin huokoslaatu ja usein hyvin lähellä kaasun molekyylikokoa. Sorbenteissa suurin osa pinta-alasta on mikrohuokosissa, minkä takia adsorption ja desorption tavoitellaan tapahtuvaksi siellä. Mikrohuokoinen materiaali määritellään koostuvan nanokokoisista huokosista, joiden määrään ja kokoon voidaan vaikuttaa materiaalin valmistusmenetelmällä. Esimerkiksi kationien vaihdolla voidaan vaikuttaa zeoliitin mikrohuokosen kokoon. [6] Mikrohuokonen ei yksinään luo toimivaa sorbenttia vaan mikrohuokokset pitää yhdistellä suurempiin huokoskokoihin eli meso- ja makrohuokosiin. [7,15]

Mesohuokokset ovat kooltaan välillä 2-50 nm. Esimerkiksi materiaalin partikkelien kosketuspintojen väliin jäävää tila on kokoluokaltaan mesohuokoisuutta. Mesohuokoisuus on pienempää kuin atomien keskimääräinen vapaa liikematka. Makrohuokoisuus on halkaisijaltaan yli 50 nanometriä ja on pääroolissa adsorboitavien kaasujen kuljetuksessa. Makrohuokoisuus tai mesohuokoisuus ovat määräävänä tekijänä nopeiden prosessien kaasunkuljetuksessa. Makrohuokoisuus on suuruusluokaltaan yleensä suurempaa kuin molekyylien keskimääräinen vapaamatka ja sallii kaasujen liikkeen rakenteessa. Kuvassa 3 on havainnollistettu kaikki edellä mainitut erikokoiset huokoisuudet zeoliittipelletissä. [6,16]



**Kuva 3:** Zeoliittipelletin sisusta koostuu zeoliittikiteistä ja sideaineista. Sideaineeseen muokataan virtauskanavisto, jotta kaasut pääsevät kulkeutumaan zeoliittikiteen pinnasta sisälle.

Optimaalinen sorbentti muokataan prosessin osaksi siten, että eri huokosten kokoluokat ja muodot yhdistyvät. Sorbenttirakenteita käsitellään laajemmin luvussa 3, jossa esitellään esimerkkejä koko kappaleen läpi kulkevista avoimista huokosrakenteista ja tällaisten huokosrakenteiden muodonannosta.

### 2.1.3 Pintakemian vaikutus sorbenttiin

Keskeisessä roolissa adsorptiossa ovat adsorboitavan kaasun ja sorbentin kemialliset ominaisuudet kuten polaarisuus. Poolisuus tarkoittaa molekyylin sisällä olevien atomien elektronivaroituksissa olevaa suurta eroa. Poolinen sorbentti adsorboi parhaiten poolisia molekyylejä. Esimerkiksi vesi on poolinen molekyyli. Poolittomat sorbentit adsorboivat poolittomia molekyylejä, joita ovat esimerkiksi  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  ja  $\text{O}_2$ . Poolista pintaa kutsutaan hydrofiiliseksi pinnaksi ja vastaavasti poolitonta pintaa kutsutaan hydrofobiseksi. Hydrofiilisellä pinnalla vesi kostuttaa pinnan. Vastaavasti hydrofobinen pinta hylkii vettä tai muodostaa vain heikkoja sidoksia veden kanssa. Monet pinnat, esimerkiksi zeoliitit, voidaan kemiallisesti modifioida hydrofiiliseksi tai hydrofobiseksi. Sorbenttien suunnittelussa on tärkeää huomioida käyttökohteessa hyödynnettävät kaasut ja yhdistää nämä pintakemialtaan oikeanlaiseen pintaan. [17]

## 2.2 Muodonantomenetelmät rakenteellisen sorbentin valmistamiseksi

Huokoinen rakenne voidaan valmistaa useista materiaalityypistä kuten keraameista, metalleista tai polymeereistä. Tavanomainen huokoinen rakenne koostuu sattumanvaraisesti koostuvista huokosista ja virtauskanavista. Rakenteelliseen sorbenttiin luodaan muodonantovaiheessa suunniteltu huokoinen rakenne, jonka tarkoituksena on optimoida ominaisuuksia käyttökohteen mukaisesti. Huokosen koolla voidaan estää tiettyjen kaa-

sumolekyylien läpimeno ja samalla luoda vaivaton läpipääsy muille kaasumolekyyille sorbenttirakenteessa. Tällaista sorbenttia kutsutaan selektiiviseksi. [15,18]

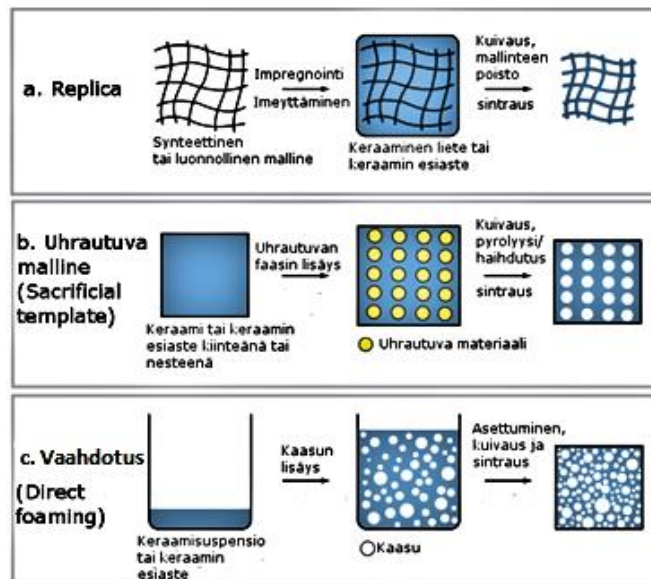
Tässä diplomityössä keskitytään rakenteisiin, joissa makrohuokoisuus luo kanavia kaasujen virtaukselle meso- ja mikrohuokosiin. Työn tavoitteena ei ole muokata mikrohuokosia materiaalissa vaan makrohuokosia rakenteessa. Valinta perustetaan oletukseen siitä, että makrohuokoisuus on dominoiva tekijä nopea syklisissä prosesseissa. Mikrota-son huokoisuus määrittyy materiaalivalintojen kautta. Ensimmäisenä pyritään hyödyn-tämään perinteisiä huokoisen rakenteen muodonantomenetelmiä. Vertailuna valmiste-taan myös sorbentti, jonka tukirakenne luodaan ei-aktiivisesta huokoisesta materiaalista ja aktiivinen materiaali tuodaan rakenteeseen pinnoittamalla. Luvussa 2.2 on esitetty teoriaa huokosista ja niiden yhdistelemisestä rakenteeseen ja luku 2.3 esittelee keinot optimaalisten huokosten rakenteiden saavuttamiseen.

### **2.2.1 Huokoisen rakenteen perinteiset muodonantomenetel-mät**

Perinteinen huokonen rakenne voidaan valmistaa käyttäen useita valmistusmenetelmiä. Materiaalista riippumatta lähtöaineena voidaan käyttää jauhetta, lietettä tai sulaa. Yk-sinkertaisimmat tavat huokosen rakenteen valmistamiseen ovat muottipuristus ja liete-valu. Muottipuristuksessa käytetään lähtöaineina jauhetta tai granuleita, joiden partikke-likoolla voidaan vaikuttaa huokosen suuruuteen ja rakenteen tasaisuuteen. Muotonsa puristuksessa saanut kappale sintrataan, jotta partikkelit kiinnittyvät diffuusion avulla yhteen. Sintrauksessa rakenne saadaan yhtenäiseksi ja partikkeliin tai granulien väliin jäänyt tyhjä tila jää huokoisuudeksi kappaleen sisälle. [19,20,21,22]

Valmistus voi myös perustua huokoisen rakenteen impregnointiin suspensiolla tai sulal-la. Impregnoitava rakenne antaa makroskooppisen muodon valmistuvalle kappaleelle, kun sula tai liete syötetään niin sanotun mallineen pintaan. Kuivuessaan sula tai liete jäähmettyy mallineen pintaan. Malline poltetaan pois korkeissa lämpötiloissa, jonka seu-rauksena syntyy huokoinen rakenne, jossa rakenteen huokoisuus syntyy mallineen tilal-le. Esimerkkinä keraamien valmistuksesta on käytetty replica-menetelmää kuvassa 4a.





**Kuva 4:** Huokoisen keraamisen rakenteen valmistusmenetelmiä: a) replica-menetelmä, b) uhrautuva malline –menetelmä ja c) suora muodonanto –mentelmä. [22]

Huokoinen rakenne on myös mahdollista rakentaa lisäämällä joitain uhrautuvia materiaaleja lietteeseen tai jauheeseen, jotka lämpökäsittelyiden avulla sulavat rakenteesta pois jättäen tyhjää tilaa rakenteen sisälle. Esimerkkejä menetelmistä on esitetty kuvissa 4a ja 4b. [19,21,22]

Rakenteeseen voidaan luoda huokokset myös luomalla kuplia lähtöaineisiin (liete tai sulaa) joko materiaalien kemiallisilla reaktioilla tai tuomalla kaasua lähtöaineiden sekaan. Jähmettyessään lähtöaineet sintrautuvat yhteen ja kuplien poistuessa jää huokoinen rakenne. Periaate on esitettyä kuvassa 4c. [19,22]

## 2.2.2 Rakenteellisten sorbenttien valmistaminen ja muodonanto

Rakenteelliset sorbentit räätälöidään yksittäiselle prosessille. Rakenteeseen luodaan suunnitellusti huokosista muodostuvat virtauskanavat. Sorbenttien rakenteessa on usein huokosten välistä toistuvuutta, kuten lamiaarisia putkia koko rakenteen läpi. Tsingoglou et al. (2004) [23] mukaan sorbenttien strukturointi ja tähän käytettävien menetelmien tutkiminen on merkittävää.

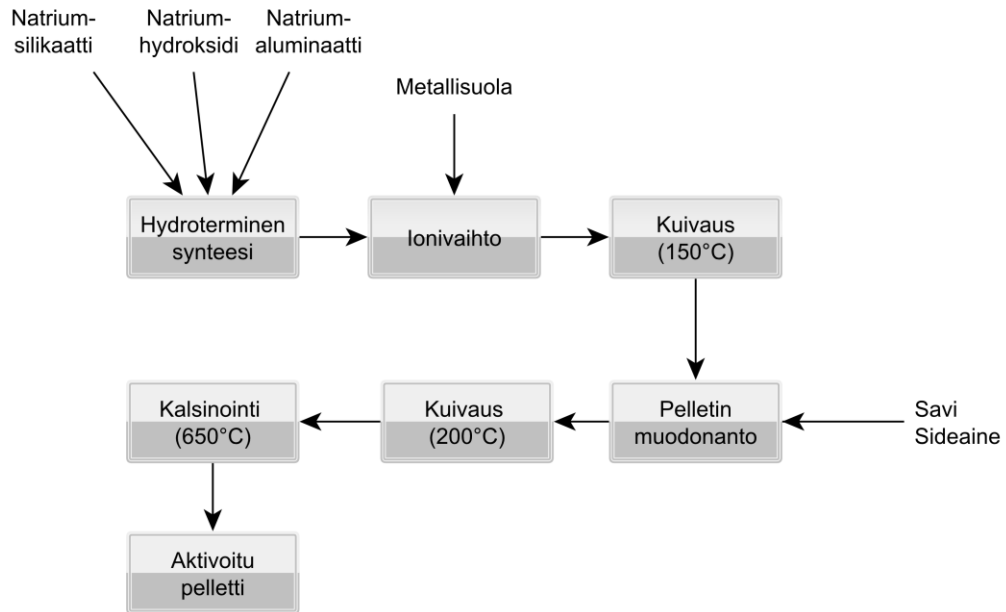
Viimeaikaisista tutkimuksista on löydetty rohkaisevia tuloksia rakenteellisten sorbenttien käytöstä esimerkiksi hiilidioksidin kaappauksessa[24]. Nopea syklistä prosessissa sorbentin toimivuus on riippuvainen seuraavista ominaisuuksista; adsorptiomäärästä, virtauskinetiikasta, painehäviöstä ja termisestä stabiilisuudesta. Tutkimusten avulla on selvitetty toiminnallisten rakenteiden kuten pinnoitettujen solukkomaisien rakenteiden (eng. *cellular solids*) toimivuutta verrattuna pellettipeteihin. Solukkomaisia rakenteita ovat esimerkiksi vaahdot, laminaariset rakenteet ja laminaarisiin rakenteisiin liittyvät hunajakennorakenteet. Kaikki nämä ovat huokoisia rakenteita, joissa havaitaan tietyllä

säännönmukaisuudella luotuja kaasunkuljetuskanavistoja. Pellettipetien yhteydessä törmätään moneen ongelmaan, joita voidaan ratkaista rakenteellisten sorbenttien avulla. [25,26] Razaee et al. (2002) [27] tutkimuksen mukaan siirryttäessä rakenteellisiin sorbentteihin voidaan painehäviön osuutta pienentää 3-5 kertaa verrattuna pellettipe-  
tiin.[15,18,26,27] Alaluvuissa 2.2.2.1, 2.2.2.2, 2.2.2.3 ja 2.2.2.4 arvioidaan eri raken-  
teellisten sorbenttien ominaisuuksia ja lisäksi esitellään näiden muodonantomenetelmät.

### **2.2.2.1 Pelletit eli molekyyliseulat**

Solukkomaisilla rakenteilla pyritään korvaamaan pellettipedit. Pelletit muodostavat huokoisen pellettipedin, kun niitä kerrostetaan päällekkäin. Pelletti eli molekyyliseula on muotoon puristettua lisäaineiden ja kiteisen materiaalin seosta, jonka muodonannos-  
sa pyritään optimaalisiin kaasunerotteluominaisuuksiin. Kuvassa 3 on esimerkki zeoliit-  
tipelletistä. Pelletti tehdään kiteisestä materiaalista kuten zeoliitistä tai aktiivihielestä,  
joilla on suuri ominaispinta-ala. Sideaineita ovat esimerkiksi kaoliini, piidioksidi ja  
alumiinioksidi. Yleensä lisäaineiden määrä pelletissä on 10–20 prosenttia, mutta uuden  
tekniikan avulla joitakin molekyyliseuloja voidaan valmistaa alhaisemmilla lisäaine-  
määrillä. Pellettien kehityksessä on keskitytty vähentämään lisäaineiden määrää jonka  
johdosta nykyisin valmistetaankin lähes lisäaineettomia molekyyliseuloja.[29]

Molekyyliseuloja voidaan valmistaa usealla eri menetelmällä kuten esimerkiksi ek-  
truusiolla, jossa voidaan valmistaa pelletien, granulien tai pallojen muotoisia seuloja.  
Kuvassa 5 on yksinkertaistettuna esimerkiesitys molekyyliseulojen valmistuksen vai-  
heista. [2] Hydrotermisessä synteesissä ja ioninvaihdossa zeoliitti kiteytetään ja zeoliitin  
rakennetta muokataan kationeiden avulla. Pelletin muodonannossa kiteinen materiaali  
sekoitetaan saven tai muiden sideaineiden kanssa. Savi sitoo aktiiviset kiteet toisiinsa  
muokaten virtauskanaviston sideaineisiin. Kun pelletille on annettu muoto, se kuivataan  
ja kalsinoidaan uunissa.[2,30]



**Kuva 5:** Esimerkki pelletin muodonantovaiheista. [2]

Käytettävien pellettien koko vaihtelee prosessoitavan kaasun mukaan, sillä pellettien välille muodostuva tyhjä tila luo makroskooppisia anisotrooppisia virtauskanavia petiin. Pienet pelletit luovat tiheämmän rakenteen, kun vastaavasti suuret pelletit muodostavat suuremmat virtauskanavat. Itse pelletin sisällä oleva huokoskoko ei ole suoraan pääteltävissä pelletin ulkoisesta koosta, vaan se on riippuvainen valmistusprosessista. On kuitenkin selvää, että suurempaan pellettiin saadaan helpommin rakennettua laajemmat virtauskanavat. Pellettipeteihin on muihin rakenteisiin verrattuna helpompaa saada aktiivista pinta-alaa, mutta muuten ominaisuudet ovat heikompia esimerkiksi työtehon, painehäviön, adsorptiokinetiikan ja termisten lämpötilojen hallinnan suhteen, jos verrataan muihin rakenteellisiin sorbentteihin. [2,15]

### 2.2.2.2 Hunajakennomonoliitti

Hunajakennomonoliitit ovat huokoisia sorbenttirakenteita, joissa kulkee yhdensuuntaisia kanavia komponentin läpi. Rakenteessa olevien kanavien muoto voi olla ympyrä, neliö tai ovaali. Monoliittirakenteen geometrisia parametreja ovat solutiheys, solujen välinen etäisyys ja seinämän paksuus. Nämä tekijät vaikuttavat monoliitin adsorptiokapasiteettiin ja käytettävissä olevan pinta-alan määrään. [8,28]

Hunajakennomonoliitit on useimmiten valmistettu keraamista tai metallista, ja niiden rakenne voi olla joko huokoinen tai tiivis. Rakenteet valmistetaan esimerkiksi pursotuksella tai pakkasvalulla. Pursottimeen viedään materiaali, joka on sekoitettu ruuvisekoittajalla. Materiaaliin on sekoituksen yhteydessä lisätty pursotusta helpottavia lisäaineita, kuten savea ja öljyä, joiden tarkoitus on pienentää kitkaa pursotustyökalun ja materiaalisekoitteen välillä. Pursotetut kappaleet kuivataan ja sintrataan. Rakennetta pinnoitetaan

usein, sillä sen omat huokoiset imevät pinnoitteeksi tarkoitetun materiaalin. Kirjallisuudesta löytyy suuri määrä menetelmiä monoliittirakenteiden pinnoittamiseen. [8,28,31,32,33,34,35]

Hunajakennorakenteen tiheys vaikuttaa sorbentin ominaisuuksiin. Tiheämpään hunajakennoon saadaan enemmän aktiivista pinta-alaa, mutta solutiheyden kasvattaminen nostaa painehäviötä rakenteen läpi. Hyvin tiheää monoliittia on vaikeampi pinnoittaa kapillaari-ilmiön takia. Mitä tiheämpi virtauskanavaverkosto luodaan sitä suuremmiksi kasvavat työkalu- ja materiaalikustannukset, koska materiaali pitää pursottaa muotin läpi pienemmälle pinta-alalle. Tarkassa pursotuksessa käytettävän työkalun valmistaminen vaatii erikoisosaamista ja käytettävän materiaalin tulee olla tasalaatuista ja kidekooltaan pientä. Monimutkainen muoto pursotustyökalussa voi johtaa työkalun tukkeutumiseen ja hunajakennorakenteen rikkoutumiseen.

Hunajakennorakennetta hyödynnetään yhä enemmän erilaisissa nopean sykliajan prosesseissa kuten katalyyttisovelluksissa. Tätä voidaan perustella sillä, että hunajakennomonoliittirakenteen käytön avulla voidaan pienentää painehäviötä korkean virtausnopeuden prosesseissa. Lisäksi ne hylkivät hyvin pölyä ja omaavat suuren kontaktialan. Monoliitin nopea mukautuminen lämpötilan vaihteluihin ja yhteistoiminta ohuen zeoliittikerroksen kanssa tekevät siitä ideaalin lämpötila-aktivoituihin sovelluksiin. [8,31]

### 2.2.2.3 Laminaarinen rakenne

Laminaarisia eli levymäisiä rakenteita voidaan pitää yksinkertaistettuna versiona monoliiteista. Hunajakennon kanavisto on korvattu yksinkertaisilla leikkauksilla ja koloilla. Tarkoituksena levymäisissä rakenteissa on yhdistää laminaattilevyjä mahdollisimman tiiviisti, mikä mahdollistaa säännöllisen levyjen asettautumisen rakenteessa. Yleisesti voidaan sanoa että, eri kerrokset on eroteltava 0,01 millimetrin etäisyydelle toisistaan [27]. Rakenteiden valmistus on vielä kehittymässä, sillä ongelmia on esimerkiksi yhdenmukaisten rakenteiden valmistamisessa. Valmistuksen toistettavuudessa on vielä ongelmia. Tämän takia laminaattirakenteiden käyttö sorbentteina on vielä harvinaista. [27] Laminaattirakenteista on myönnetty patenteja, joista on yksi esimerkki lähteessä [36].

Rakenteen stabiilisuuden varmistamiseksi rakenteeseen on lisättävä lisäaineita, jotka tukevat rakennetta. Lisäaineet vaikuttavat kuitenkin aina sorbentin adsorptiokapasiteettiin, sillä käytettävissä oleva reaktiivinen pinta-ala vähenee. Mitä tiheämmällä erolla ja ohuemmilla levyillä rakenne voidaan valmistaa, sitä laajempi reaktiivinen pinta-ala saadaan käyttöön. Tämän takia rakenteesta saadaan parempi hyöty sorbenttina. Kuten monoliitteihin myös laminaarisiin rakenteisiin on vaikea saada aktiivista pinta-alaa. Koska levyjen välissä olevat lisäaineet vähentävät aktiivista materiaalia, kehitetään uusia vaihtoehtoja laminaattirakenteen tukemiseen. Pinta-alaa voidaan pyrkiä maksimoimaan aaltomaisten laminaattien käytöllä. Laminaattirakenne on todettu parhaaksi rakenteeksi paineella aktivoituihin prosesseihin. [15,27,34]

#### 2.2.2.4 Vaahdot

Vaahtorakenteet ovat yksi sorbentin vaihtoehtoinen rakenne. Vaahtorakenteet voidaan valmistaa monella eri tekniikalla, mutta esimerkiksi kuvassa 4 esitetään ”direct foaming”- tapa, jota voidaan käyttää myös vaahtorakenteen valmistamiseen. Tässä menetelmässä lietteeseen luodaan kuplia, jotka jäävät rakenteeseen sintrauksen jälkeen. Syntynyt huokoisuus ei ole suljettu kuten kupla. Sintrauksen jälkeinen sorbenttirakenne on ikään kuin käänteinen vaahto. Joissain sovelluksissa vaahtorakenteiden etuna on korkea geometrinen pinta-ala ja rakenteen sisäisen kaasunkulkeutumisen helppous, mikä vaikuttaa suoraan paineen laskuun. Joissain sovelluksissa mutkittelevuus ja huokoisuus pienentävät adsorptiokapasiteettia. Rezaei et al. (2009) [15] mukaan vaahtorakenne on herättänyt paljon mielenkiintoa tutkimuksessa, mutta niiden käyttö sorbentteina on hyvin vähäistä. Muihin rakenteellisiin sorbentteihin verrattuna vaahtorakenteilla on suuri huokoinen pinta-ala, jonka ansiosta massansiirto on nopeaa. [22,27]

### 2.3 Rakenteellisten sorbenttien pinnoittaminen

Edellä mainitut solukkomaiset rakenteet voidaan pinnoittaa aktiivisella materiaalilla. Tarkoituksena on pinnoitteen avulla luoda kehysrakenteen päälle funktionaalinen ohut pinnoite huokoisesta aktiivisesta materiaalista. Yleisimmin käytettyjä pinnoitustekniikoita ovat *dipcoating*, *washcoating* ja *slipcoating*. Menetelminä nämä pinnoitustekniikat ovat hyvin tavanomaisia. Esimerkiksi washcoatingissa upotetaan kehysrakenne suspensioon, joka on tehty lisäämällä huokoista materiaalia nesteeseen. Pinnoituksessa voidaan muunnella suspension konsentraatiota, nopeutta, jolla malline upotetaan ja poistetaan suspensiosta sekä aikaa, kuinka kauan kehys on suspensiossa. Pinnoitusupotuksia voidaan tehdä useasti. Suspensio valmistetaan usein myllyttämällä, jossa oikean myllytysajan valitseminen on tärkeää. Ylimääräinen suspensio, joka jää kehysrakenteen pintaan, puhalletaan pois paineilmaa käyttäen. Altistus voidaan tehdä useita kertoja, jos pyritään tiettyyn massankasvuun rakenteessa. Muut mainitut pinnoitustekniikat perustuvat samoin suspensioon upotukseen, mutta eri nimiä käytetään erottamaan eri sovelluksille käytettävät tekniikat. [25,26,33]

Zeoliitin upotukseen perustuvaa pinnoitusta tehty kordieriitin ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{SiO}_2$ ) [25] ja ruostumattoman teräksen pintaan [37]. Tutkimukset ovat osoittaneet, että pinnoitteen adheesio on hyvä ja pinnat saadaan aktiivisiksi. Pinnoitteen paksuutta, adheesiota ja muita ominaisuuksia voidaan säädellä muuttamalla upotusparametreja. Mitä hitaammin kappale pystytään upottamaan suspensioon, sitä paksumpi pinnoite voidaan luoda. Kappaleen pitoajalla suspensiossa pyritään varmistumaan, että koko kappale vettyy ja pinnoite muodostuu tasaisesti ympäri kappaletta. Suspensioon voidaan lisätä lisäaineita kuten dispergointiainetta stabilisoimaan suspensiota. Esimerkiksi Mitran et al. [26] mukaan kolloidisen piioksidin lisääminen lietteeseen parantaa pinnoitteen adheesiota. Lietteiden kiintoainepitoisuuksia muuttamalla voidaan vaikuttaa suspension viskositeettiin ja pinnoitepaksuuteen. Kiintoainepitoisuuden nosto kasvattaa suspension visko-

siteettia ja pinnoitepaksuutta. Pinnoitteen massa ja paksuus ovat vahvasti riippuvaisia upotuskerroista ja suspension konsentraatiosta[25]. Zamaron et al. (2005) tutkimuksessa huomataan eksponentiaalinen nousu pinnoitteen kertymässä.

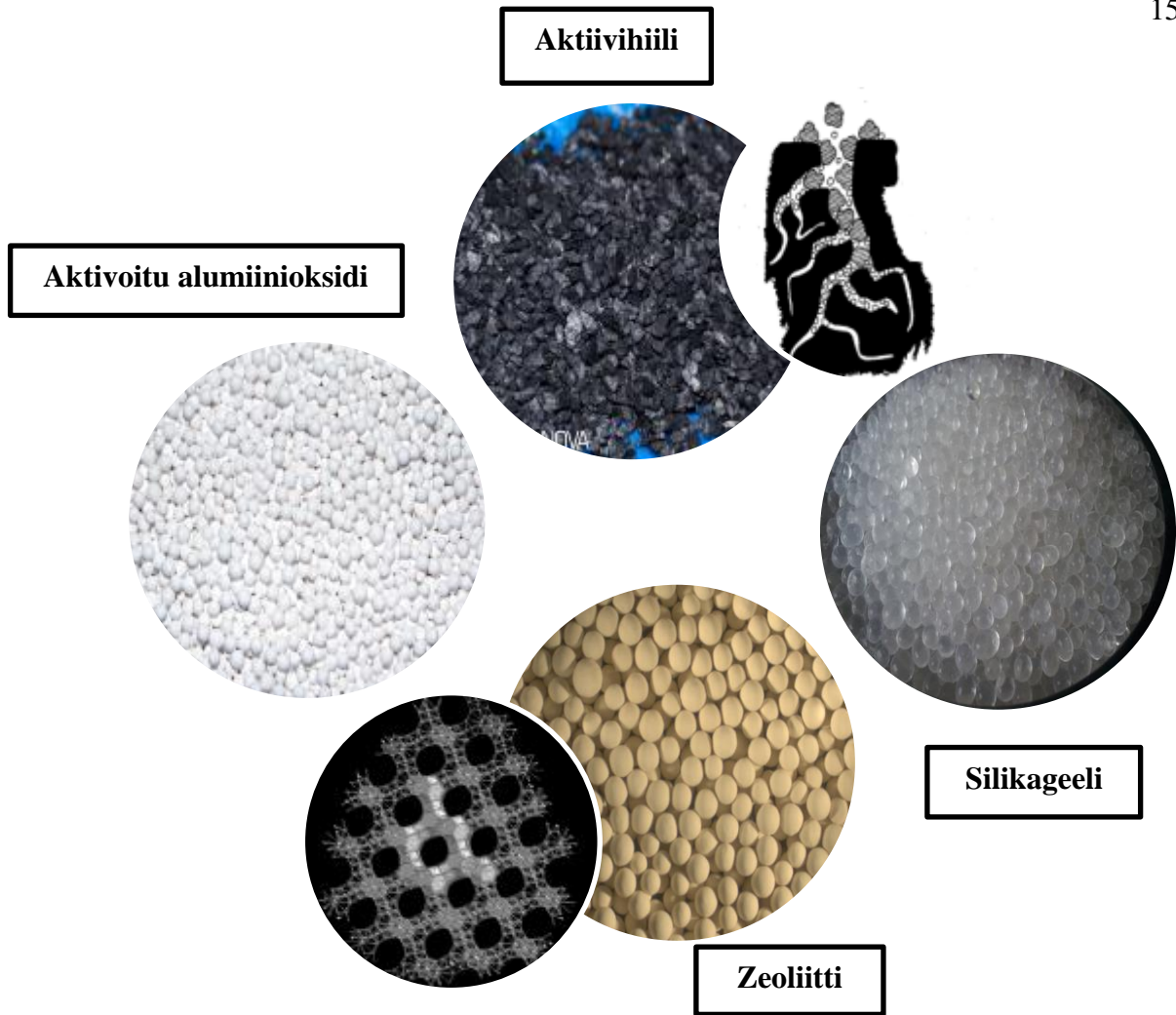
Pinnoitepaksuuteen vaikuttaa pinnoitettavan kappaleen permeabiliteetti, joka vaikuttaa diffuusionopeuteen rakenteen sisällä. [25] Diffuusio vaatii riittävän ajan tasaisen paksun pinnoitteen syntymiseen. Mitra et al. (2008) tuloksien mukaan partikkelikoolle on suuri vaikutus pinnoitteen laatuun. [26] Tutkimuksen mukaan optimaalinen partikkelikoko on 2  $\mu\text{m}$  [26]. Kyseisessä tutkimuksessa partikkelikoon mittaukset tehtiin tunnin myllytysten välein. Tutkimukset osoittavat, että yli kahdeksan tuntia myllytetyissä suspensiossa ei enää tapahdu partikkelikoon pienenemistä, jolloin myllytyksestä on saatu maksimaalinen hyöty irti. [25,26] Tutkimuksessa käytettiin useaa erilaista zeoliittijauhetta, joista vastaavanlaisia jauheita on käytetty tässä diplomityössä.

## **2.4 Sorbenttimateriaalit**

Sorbenttiin on valittava materiaali, jolla on korkea affiniteetti, eli taipumus kiinnittää atomeja tai molekyyliä itseensä. Yleiset käytettävät sorbenttimateriaalit ovat silikageeli, aktivoitu alumiinioksidi, aktiivihiili, zeoliitit ja kiteiset alumiinosilikaatit. Käytössä olevien materiaalien huokoskoot voivat vaihdella kahdesta kymmeneen ångströmeihin. Seuraavassa kappaleessa 2.4.1 käydään läpi näiden materiaalien eroavaisuuksia. Diplomityössä tehtyjen valintojen takia tässä kappaleessa tehdään tarkempi selvitys zeoliittimateriaaleista.

### **2.4.1 Vakiintuneet materiaalit adsorptioprosesseissa**

Molekyyliseulat, joita tarkasteltiin luvussa 2.2.2.1, voidaan valmistaa edellä mainituista materiaaleista kuten aktiivihiilestä ja zeoliitistä. Teollisuudessa yleisimmin käytetyt materiaalit on esitetty kuvassa 6. Aktiivihiilen ja zeoliitin viereen on lisätty kuva materiaalin sisästä, jonka avulla voidaan havainnollistaa, miten materiaalin pinta-ala muodostuu.



**Kuva 6:** Yleisimmät sorbenttimateriaalit; aktiivihili, aktivoitu alumiinioksidi, silikageeli ja zeoliitti. Rakenteiden suurta pinta-alaa havainnollistamaan on lisätty materiaalien sisältä löytyvät huokoset.

Esiteltujen materiaalien funktionaalisuudet eroavat toisistaan. Aktiivihilen, aktivoidun alumiinioksidin ja silikageelin funktionaalisuus luodaan mikrohuokosten välisillä eroilla, jotka ovat riippuvaisia materiaalien valmistuksesta. Zeoliitin funktionaalisuus perustuu materiaalin kiderakenteeseen. Tämä vaikuttaa materiaalien adsorptio-ominaisuuksiin. Taulukko 1 sisältää tiedot materiaalin lähtöaineista, pintakomponenteista, valmistusmenetelmistä/aktivoinnista, muodosta, huokoskoosta, ominaispinta-alasta, käyttäytymisestä veden kanssa, pinnan kemiallisesta käyttäytymisestä ja yleisimmät käyttökohteet.[2,4,7,38]

**Taulukko 1:** Sorbenttimateriaalien ominaisuuksia. Valitut materiaalit ovat aktiivihili, silikageeli, aktivoitu alumiinioksidi ja zeoliitti. [2,4,7,38]

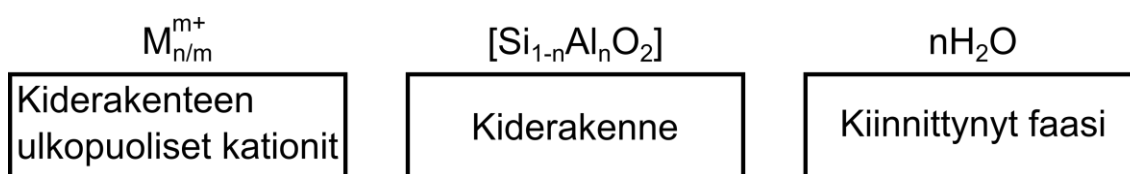
	Aktiivihili	Silikageeli	Aktivoitu alumiinioksidi	Zeoliitti
<b>Lähtöaineet</b>	puu, turve, hiili, luu, pähkinöiden kuoret	Silikageeli (Piihappogeeli)	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ tai $\text{Al}(\text{OH})_3$	kiteisen aluminosilikaatin alkalit
<b>Pintakomponentit</b>	Hiili			Pii, alumiini ja happi
<b>Valmistaminen</b>	raaka-aineiden valmistus → hiiletys → kaasuaktiivointi tai kemiallinen aktiivointi	polymeerisointi → partikkelien agglomeroituminen	terminen dehydratisointi, aktiivointi tai ioninvaihdos	Luonnosta löydetty, syntetisointi, hydroterminen synteesi
<b>Muoto</b>	granulit, pelletit ja jauhe	granulit, pelletit ja jauhe	pallot, granulit, jauhe ja pelletit	pallot, granulit, jauhe ja pelletit
<b>Huokoskoko (nm)</b>	2-50	6-25	8-20	0,2-0,8
<b>Ominaispinta-ala (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	300–4000	340–800	200–400	300–700
<b>Polaarisuus</b>	pooliton ja poolinen	poolinen	poolinen	Pooliton ja poolinen
<b>Kastuvuuskäyttäytyminen</b>	hydrofobinen	hydrofiilinen	hydrofiilinen	hydrofiilinen/hydrofobinen
<b>Käyttökohteet</b>	Ilmanpuhdistus ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ ), kaasujen ja nesteiden puhdistus ja erottelu	Kuivate, vesimolekyylien puhdistus kaasuista ja nesteistä	Kuivate, vesimolekyylien puhdistus kaasuista ja nesteistä	Ilmanpuhdistus ( $\text{N}_2/\text{O}_2$ ), kaasujen ja nesteiden puhdistus ja erottelu
<b>Muuta</b>	Ei tarvetta kosteuden poistolle	Amorfinen materiaali		Yksilöllinen pintakemia

Taulukon 1 tietoja vertailtaessa havaitaan, että silikageeliä ja aktivoitua alumiinioksidia käytetään käyttökohteissa, joissa pyritään eroon vedestä tai yleisesti prosesseissa, joissa veden adsorboitumisella on merkitystä. Aktivoidulla hiilellä on usein matalin adsorptiolämpö. Zeoliittia ja aktiivihiliä on molempia käytetty ilman puhdistuksessa ja erotte-lussa. Uusien tekniikoiden mukana on tullut myös uudenlaisia sovelluskohteita kuten polttokennot, joissa adsorboivia materiaaleja on alettu hyödyntämään. Tämän seurauk-sena on kehitetty uudenlaisia sorbentteja, kuten  $\pi$ -kopleksiset sorbentit ja hiilinanoput-ket. Muita hyödynnettäviä sorbenttimateriaaleja on esimerkiksi fullereeni, molekyyliseulut, synteettisen polymeerit, komposiitit, savi, metallien oksidit ja eri sorbenttien sekoitukset. [2,4,7,38]



## 2.4.2 Zeoliitit

Zeoliitit ovat mikrohuukoisia alumiinisilikaattimateriaaleja, joiden rakenne koostuu alumiinioksidin ja piioksidin tetraedreistä. Tetraedrit on yhdistetty toisiinsa happisilloilla muodostaen kationien avulla rakenteen, johon muodostuu suuria huokosia (eng. cavities) ja virtauskanavia (channel pores). Suuret huokokset ovat yksiköitä, jotka eroavat muista huukosista siten, että niihin muodostuu ikkunat, jotka mahdollistavat kaasujen liikkeen kiteen sisään ja ulos. Virtauskanavat muodostuvat renkaista, joiden koko määrittää virtauskanavan halkaisijan ja edelleen mitkä atomit ja molekyylit voivat kulkeutua rakenteessa. Zeoliitin rakenteen kuvataan koostuvan  $\text{TO}_4$ -tetraedreistä, joissa T on alumiini tai pii. Huokoinen rakenne syntyy, kun jokainen  $\text{TO}_4$ -tetraedrin kulma on jaettu. [5,9-30,17] Zeoliitin kemiallinen kaava esitetään kuvan 7 osoittamassa muodossa:



**Kuva 7:** Zeoliitin kemiallinen kaava.[17]

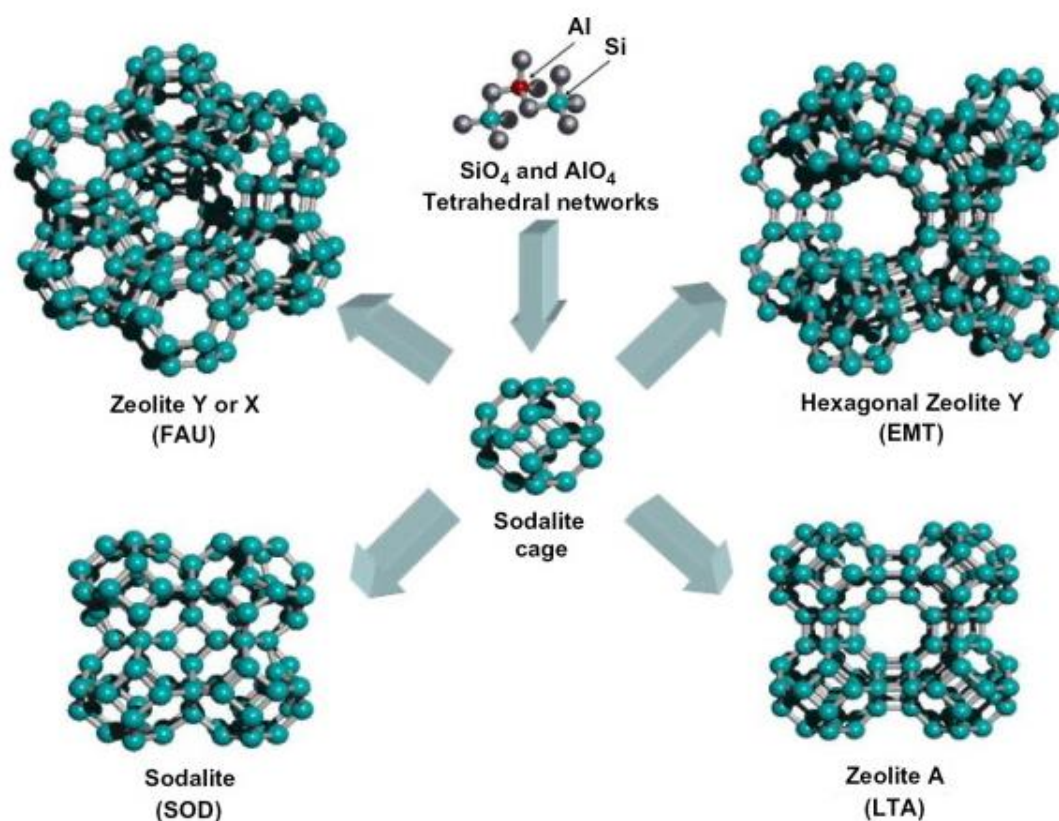
Kationit kuten natrium, kalium, kalsium ja magnesium määrittävät zeoliitin adsorptio-ominaisuuksia. [17] Alumiinin ja piin muodostamaan kiderakenteeseen jää varausero, joka tasoittuu kationeiden avulla. Kationien määrä on riippuvainen, siitä mikä metalliatomi on kyseessä ja mikä on sen varaus. Kationit ovat riippuvaisia zeoliitin Al/Si -jaosta, joka luonnollisesti vaikuttaa kationeiden koon, varaustiheyden ja kationeiden jakautumisen tavoin zeoliitin adsorptioon ja desorptioon [39,40]. Nämä tekijät vaikuttavat esimerkiksi huukosonkaloiden ja virtauskanavien kokoon, jotka vaikuttavat kaasun diffuusioon. Kationit määräävät myös lopullisen zeoliitin rakenteen. Kapasiteetti zeoliitin pinnalla tapahtuvalle ionivaihdolle kasvaa, kun negatiivisten varaus kasvaa rakenteessa. Mitä useampi alumiiniatomi rakenteessa on, sitä enemmän negatiivisia varauksia voi rakenteessa olla. [17,41]

Luonnonzeoliiteilla on usein heterogeeninen pintarakenne, joka tarkoittaa että se sisältää useita erilaisia adsorptiopintoja, joiden adsorptiokäyttäytyminen eroaa toisistaan. Tämän takia zeoliitin pintoja pyritään muokkaamaan piin ja alumiinin pitoisuuseroilla ja katio-neilla. Näiden avulla voidaan muokata adsorptiopintojen käyttäytymistä[42]. Zeoliittejä voidaan dealumisoida, jonka tarkoituksena on poistaa esimerkiksi happopesun avulla irrallinen alumiini rakenteesta, mikä voi estää kaasujen pääsyä huukoiseen. [43] Tämän avulla voidaan nostaa huukoisuutta, lisätä adsorptiokapasiteettia ja pidentää sorbenttina toimivien zeoliittien käyttöaikaa. [5,17,39,44]

Piin määrä vaikuttaa pintakemiaan ja myös zeoliitin muihin ominaisuuksiin. Matalalla piipitoisuudella saadaan hydrofiilinen pinta ja korkealla pitoisuudella hydrofobinen. Matalan piipitoisuuden zeoliitit kestävät 700 °C lämpötilan, kun taas korkealla piipitoisuuden zeoliitit kestävät 1300 °C asti. [17] Kationit rakenteessa vaikuttavat adsorption

selektiivisyysominaisuuteen. Kationit vaikuttavat sijoittelun ja kokonsa avulla elektrostaattisiin voimakenttiin ja polaarisuuteen. [45] Nämä ovat adsorptioon liittyviä voimia, joita tarkastellaan lisää luvussa 3. [5,44,45]

Erilaisia zeoliittejä on löydetty 150 ja niistä 40 on löydetty luonnosta. [17,46]. International Zeolite Association on nimennyt kolmella kirjaimella erilaiset zeoliittirakenteet. Zeoliittejä syntetisoidaan, jotta voidaan savuttaa materiaalin homogeenisyys, puhtaus, modifioitu yksilöllinen rakenne ja parempi ioninvaihto ominaisuus. Kuvassa 8 on esitettyä erilaisia zeoliittirakenteita. Kuvassa on FAU-, SOD-, LTA- JA EMT-rakenteet. [5,41]



**Kuva 8:** Zeoliittin eri rakenteita. Kuvassa havainnollistetaan sitä, kuinka zeoliittin tetraedrit rakentuvat erilaisiksi rakenteiksi kuten FAU, SOD, EMT ja LTA. [41]

Esimerkkirakenteissa kuvassa 8 nähdään kuinka erilaiset rakenteet muodostuvat perustuen kaikki yhteen ja samanlaiseen onkaloon (eng. cage). Järjestys muotoutuu rakenteeseen lisättyjen kationien mukaan. Superonkalo (eng. super cage) muokkaantuu näiden yksiköiden yhdistyessä toisiinsa ja kuten kuvasta 8 huomataan voi niiden koko olla hyvinkin erikokoinen ja erimallinen. Yleisimmin teollisuuden käyttökohteissa käytetään zeoliittirakenteita LTA (Zeolite A) ja FAU (Zeolite X,Y ja USY). Kuvassa 8 on esitettyä zeoliittirakenteet LTA (oikea alakulma) ja FAU (vasen yläkulma). [5] Rakenteissa olevat huokoset ja virtauskanavat muodostuvat ikkunoista, joiden suuruus riippuu siitä kuinka monta happiatomia on liittynyt yhteen alumiinin ja piin atomien kanssa. Renkaat voivat koostua joko 6,8,10 tai 12 atomin systeemeistä, joissa alumiinin tai piin määrä on

sama kuin happiatomien. Renkaaksi kutsutut rakenteet määräävät huokoskoon rakenteessa, joka voi olla 2-10 Ångströmiä. Taulukkoon 2 on koottu eri zeoliittityypit ja niiden kationit. Taulukosta selviää miten huokosikkunat määräytyvät eri kationeilla ja mikä niiden keskimääräinen kanavahalkaisija on. [17]

**Taulukko 2:** Zeoliittityypit ja niiden kationit.[5]

<b>Zeoliitit</b>	<b>Kationi</b>	<b>Huokosikkuna (rengas)</b>	<b>Kanavan halkaisija (nm)</b>
<b>A</b>	Na	8 atomia	0,38
	Ca	8 atomia	0,44
	K	8 atomia	0,29
	Na	12 atomia	0,84
<b>X</b>	Ca	12 atomia	0,8
	Sr, Ba	12 atomia	0,8
	Na	12 atomia	0,8
<b>Y</b>	K	12 atomia	0,8
<b>Mordenite</b>	Ag	12 atomia	0,7
	H		
<b>Silicalite</b>		10 atomia	0,6
<b>ZSM-5</b>	Na	10 atomia	0,6

Zeoliiteilla on yksilöllinen kiderakenne verrattuna muihin sorbenttimateriaaleihin. Zeoliitin oma kiderakenne on vastuussa siitä, mitkä kaasut erotellaan kokonsa puolesta. Adsorptio- ja desorptioprosessit zeoliitissä perustuvat molekyylikokoihin ja muotoihin sekä muihin ominaisuuksiin kuten polaarisuuteen. Fysisorptiossa adsorptio täyttää huokokset (cavities) ja ne tyhjenevät desorption tapahtuessa. Tapahtumaa yleensä kutsutaan huokosen täyttymiseksi (eng. pore filling). Yleisesti voidaan sanoa että zeoliittien kaasu-erottelukyky perustuu kolmeen sorbentin ominaisuuteen, jotka ovat zeoliitin rakenne ja koostumus ja puhtaus. [45] Zeoliittejä käytetään monissa käyttökohteissa esimerkiksi katalyytteinä, lääketieteellisessä tutkimuksessa, puhdistuksessa, erottelussa ja käyttökohteissa, joissa pyritään ionin vaihdoksiin. [5,47]

### 3. ADSORPTIO JA DESORPTIO

Luvussa 3 selvitetään sorbenttien toimintaan liittyvät ilmiöiden adsorption sekä desorption toimintaperiaatteet. Adsorptio ja desorptio ovat fysikaalisia ilmiöitä, joita käytetään hyväksi erilaisissa prosesseissa, joista on annettu esimerkkejä luvussa kaksi. Esimerkiksi kaasunerottelussa tai molekyylien pilkkomisessa käytetään näitä fysikaalisia ilmiöitä. Sorbentti vaatii tietynlaisia ominaisuuksia toimiakseen optimaalisesti. Tässä luvussa esitellään tärkeimmät sorbentin ominaisuudet ja kuinka ne vaikuttavat sorbentin toimintaan. Lopussa käsitellään periaatteita, joilla sorbentti saadaan toimimaan useita prosessikierroksia.

Sorptio on käsite, joka käsittää adsorption, absorption, ionivaihdon sekä käänteisen tapahtuman desorption. Nopeasyklisille prosesseille oleellisia ovat adsorptio ja desorptio, jonka takia näihin on keskitytty tässä työssä. Adsorptio on fysikaalinen tai kemiallinen tapahtuma, jonka seurauksena tapahtuu kahden faasin rajapintojen yhdistyminen. Materiaalien pintaan (nesteen tai kiinteän) muodostuu ohut kalvo, joka syntyy ympäröivän tilan kaasujen vuorovaikutuksesta pinnan kanssa. Tällöin pinnan atomit kohtaavat kaasujen molekyylit. Pinta adsorboi molekyylit ja kiinnittää molekyylit, joko fysikaalisten tai kemiallisten voimien avulla. Adsorptio voidaan luokitella sidostyyppin mukaisesti joko kemisorptioon tai fysisorptioon. Kemisorptio vaatii kemiallisten sidosten muodostumista sorbentin ja adsorboitavien kaasujen molekyylien välille. Fysisorptio sitoo molekyylit sorbenttiin fysikaalisilla voimilla, jotka ovat heikompia ja muodostumis- ja katkeamisoikeudeltaan lyhytaikaisempia sidoksia kuin kemialliset sidokset. Nopeasyklisissä prosesseissa dominoivana on fysisorptio, sillä se on reversiibeli tapahtuma. Fysisorptiossa desorptio voi tapahtua hyvin nopeasti adsorption jälkeen heikkojen vuorovaikutusten takia. Taulukkoon 3 on kerätty oleellisia asioita näiden kahden sorptiotyyppin erottelusta. Taulukosta 3 nähdään selkeimmät erot, jotka voidaan rajata fysisorption ja kemisorption välille. Suurin ero on se, että kemisorptio vaatii kemiallisen sidoksen syntymistä kun fysisorptio tapahtuu sähköisten voimien avulla.[30,48]

**Taulukko 3:** *Fysisorption ja kemisorption erot.* [4,48]

<b>Fysikaalinen adsorptio</b>	<b>Kemisorptio</b>
Ei elektronin siirtymää paitsi polarisaation yhteydessä	Elektronin siirtymä johtaa kemiallisen sidoksen syntymiseen
Matala adsorptiolämpö	Korkea adsorptiolämpö
Adsorboidut atomit ja molekyylit voivat kerääntyä monikerroksiseksi tai yksikerroksiseksi	Adsorboidut atomit ja molekyylit kerääntyvät yhdeksi kerrokseksi
Sorbentti ja adsorboitava kaasu eivät sekoitu toisiinsa	Sorbentti ja adsorboitava kaasut voivat sekoittua toisiinsa
Tapahtuu matalissa lämpötiloissa	Tapahtuu kaikissa lämpötiloissa
Nopea, ei aktivoitu ja reversiibeli tapahtuma	Aktivoitu, mahdollisesti hidas ja yksisuuntainen tapahtuma

Desorptio on päinvastainen reaktio adsorptiolle. Desorptiossa pintaan kiinnittyneet molekyylit irtoavat. Desorptio tarvitsee toteutuakseen lämpötilan tai paineen laskun eli konsentraatiomuutoksen, joka vapauttaa pintaan kiinnittyneet atomit ja molekyylit. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että stabiilina pidettävän sidoksen energiantarve nousee niin suureksi, että sidos katkeaa. Adsorptiota on tarkasteltu laajemmin luvun 3.1 alaluvuissa, missä paneudutaan etenkin sidoksiin vaikuttaviin tekijöihin. [3,4,48]

### 3.1 Adsorption potentiaalienergia

Tämä diplomityö on keskittynyt nopeasti tapahtuviin reaktioihin, minkä takia teoriataustassa on keskitytty pääosin fysisorptioon. Nopeasyklisessä prosessissa ei ole aikaa kemiallisten sidosten syntymiselle. Fysisorptioon liittyy fysikaalisia voimia, heikot Van der Waalsin voimat ja elektrostaattiset voimat (polarisaation). Van der Waalsin voimat ovat pitkän kantaman voimia, joita esiintyy kaikkien atomien ja molekyyliden välillä. Yleensä kyseiset voimat ovat puoleensavetäviä ja syntyvät atomien ja molekyyliden dipolaarisista vaihteluista, kun atomit ja molekyylit ovat lähellä toisiaan. Elektrostaattiset voimat syntyvät ionien ja varautuneiden funktionaalisten ryhmien välille syntyvistä vuorovaikutuksista. Adsorboituminen sorbenttiin tapahtuu, kun kaasumolekyylin ja pinnan väliset vetovoimat ovat suuremmat kuin hylkimisvoimat. Adsorptiolämpö, joka kertoo adsorboitumiseen tarvittavasta energiamäärästä, on fysisorptiolle suhteellisen pieni ja samalla energiamäärällä voidaan adsorboida useita adsorptiokerroksia sorbentin pintaan. Fysisorptiolla tapahtuva pintaan kiinnittyminen on eksoterminen reaktio, mikä tarkoittaa, että entropian ja Gibbsin vapaaenergian muutokset ovat aina negatiivisia. [4] (29-32)] Adsorption tapahtuu spontaanisti, mikä tarkoittaa negatiivista vapaaenergianmuutosta kaavan 1 mukaisesti:

$$\Delta G_{Ads} = \Delta H_{Ads} - T\Delta S_{Ads} \quad (1)$$

Kaavassa 1  $\Delta G_{Ads}$  on Gibbsin vapaaenergian muutos systeemissä,  $\Delta H_{Ads}$  entalpian muutos,  $T$  lämpötila ja  $\Delta S_{Ads}$  entropian muutos. [3,4,48]

Valittaessa soveltuvinta sorbenttia tietyille adsorboitavalle kaasulle perustetaan valinta usein laskennalliseen adsorptioisotermin. Nykyisin on mahdollista laskea adsorptioisotermin käyttäen kaavoja, jotka perustuvat kiinnityspotentiaaliin ( $\Phi$ ) ja sorbentin rakenteeseen. Adsorptioisotermin osoittaa vakio- $T$ -lämpötilassa kaasun paineen tai konsentraation suhteen adsorboituneen kaasun määrään sorbentissa. Kiinnittymisen potentiaalienergia määritellään olevan verrannollinen kylläiseen höyrynpaineeseen. Kylläisen höyrynpaineen ja kiinnittymisen potentiaalienergian yhteyttä kuvataan kaavassa 2,

$$\Phi = -\Delta G = \int_P^{P_0} V dP = RT \ln \frac{P_0}{P}, \quad (2)$$

jossa  $\Delta G$  on Gibbsin vapaaenergian muutos,  $P_0$  kylläinen höyrynpaine,  $V$  on tilavuus,  $P$  paine ja  $R$  kaasuvakio. Adsorptioon tarvittavan kiinnittymisen potentiaalienergia on yhtä suuri kuin kiinnittymiseen tehty työ. Potentiaalienergia tietyn sorbentin ja kaasun molekyyli välillä on esitettyä kaavassa 3.

$$\Phi_{total} = \Phi_{adsorbate} - \Phi_{adsorbent} + \Phi_{adsorbent} - \Phi_{adsorbate} \quad (3)$$

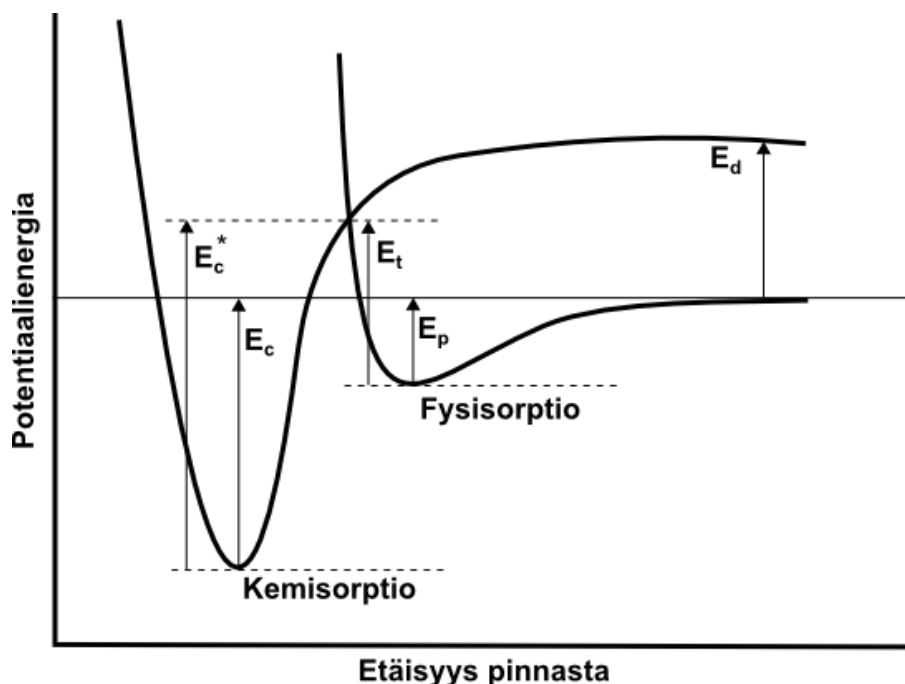
Kokonaispotentiaalienergia on yhteenlaskettujen potentiaalienergioiden summa. Todellisuudessa kuitenkin  $\Phi_{adsorbent} - \Phi_{adsorbate}$  -osan vaikutus on hyvin pieni, minkä takia tarkastelussa keskitytään vain  $\Phi_{adsorbate} - \Phi_{adsorbent}$  -termiin. Kiinnittyminen sorbentin ja adsorboitavan kaasun välillä voi tapahtua dispersiovoimien, elektrostaattisten voimien ja kemiallinen sidoksen avulla. Fysisorptiolle potentiaali adsorbaatin ja sorbentin välille kirjoitetaan kaavan 4 muodossa:

$$\Phi = \Phi_D + \Phi_R + \Phi_{Ind} + \Phi_{F\mu} + \Phi_{FQ}, \quad (4)$$

Jossa  $\Phi_D$  on dispersioenergia,  $\Phi_R$  on repulsioenergia,  $\Phi_{Ind}$  energia elektronikentän ja syntyneen dipolin välillä,  $\Phi_{F\mu}$  energia elektronikentän ja permanentin dipolin välillä ja  $\Phi_{FQ}$  energia energiakenttägradientin ja quadrupolin välillä. Kaksi ensimmäistä dispersioenergia ja repulsioenergia ovat tärkeitä kaikille kaasu-sorbentti -yhdistelmille. Muiden termien, jotka liittyvät elektrostaattisiin voimiin, vaikutus on toisille sorbentti-adsorbaatti yhdistelmille suurempi kuin toisille. Esimerkiksi aktiivihiilelle dispersio- ja repulsioenergiat dominoivat systeemissä. Zeoliiteille, metallien oksideille ja ionisille kiinteille aineille elektrostaattiset voimat dominoivat. [3,4,48]

Kaikkien edellä mainittujen vaikuttavien energioiden laskemisessa on tärkeää kahden eri vaikuttavan voiman välisen etäisyyden  $r$  määrittäminen. Adsorboivan pinnan läheisyydessä atomi tai molekyyli on tietyllä etäisyydellä vapaasti liikkuvana, jolloin pinnan ja atomin välillä tapahtuu kahdenlaista vuorovaikutusta 1) hylkiviä voimia pinnan muodostavien atomien elektronipilven välillä ja 2) Van der Waalsin nukleoidien vetäviä voimia. Potentiaalienergiakäyrässä, joka on riippuvainen näistä toisiaan vastustavista voi-

mista, on kuilu, joka osoittaa missä kohtaa kaasun adsorboituminen voi tapahtua. Kuvassa 9 nähdään potentiaalienergian muutokset etäisyyden suhteen ja myös adsorptiokuilut, jolloin adsorptio ja kiinnittyminen tapahtuvat kemisorptiolla ja fysisorptiolla.



**Kuva 9:** Adsorption potentiaalienergiadiagrammi [3].

Riippuen voimien suuruudesta molekyylillä, joko liittyy kemiallisten tai fysikaalisten voimien avulla pintaan. Fysisorption energiainimi muodostuu kun pintaan kiinnittyy sähköisesti atomi tai molekyylillä. Fysisorptiossa vaikuttavia voimia ovat siis sähköiset varaukset. Kuvasta 9 nähdään kemisorption energiakuilun olevan huomattavan suuri. Jos adsorboituva atomi, joutuu kemisorptiokuiluun, on sen vaikea saada tarvittavaa energiaa pinnalta poistumiseen. Kun atomi tai molekyylillä etenee vieläkin lähemmäs pinta alkaa potentiaalienergia kasvaa, koska pinnan ja molekyylin orbitaalit alkavat hylkiä toisiaan. Orbitaalit hylkivät toisiaan niin pitkään, kunnes molekyylillä muodostaa sidoksen pinnan kanssa ja tapahtuu kemisorptio. Potentiaalienergia romahtaa ja energiainimi syntyy, koska sidoksen muodostuminen pienentää Gibbsin vapaaenergiaa. Tähän voidaan myös perustaa ajatus siitä, että nopea syklistä prosessissa atomit ja molekyylit eivät voi adsorboitua kemisorption avulla. [3,4,48,49]

Se mihin kohtaan pinta molekyylit adsorboituvat ei ole sattumaa. Adsorptio tapahtuu aina suotuisalle adsorptioalueelle. Tämä tarkoittaa paikkaa, jossa adsorption seurauksena vapaaenergia systeemissä pienenee. Adsorptioalue on pinnan materiaalista riippuvainen. Useimmin suotuisat paikat syntyvät pintavirheistä, kuten esimerkiksi vakanssin paikalla, askelmassa tai särmässä. Pinnan rakenne on jatkuvasti muuttuvassa tilassa pinnan ja kaasujen välisen adsorption ja desorption takia. [50]

### 3.2 Adsorptiolämpö

Adsorptioon ajava voima on vapaaenergian nousu systeemissä. Termodynamiikan toisen pääsäännön mukaisesti vapaaenergia pyrkii minimoitumaan systeemissä. Vapaaenergian minimointi voidaan saada aikaan ulkopuolisten elementtien kiinnittämällä, jolloin pinnan energiaylijäämä pienenee. Atomien kiinnittyminen pintaan vapauttaa lämpöä. Adsorptio on eksotermien eli lämpöä luovuttava reaktio ja desorptio endotermien eli lämpöä sitova reaktio. Adsorptiolämpö kertoo sorbentin ja adsorboituvan kaasun välisen sidoksen vahvuudesta. Jokaisella sorbentti-adsorbaatti –yhdistelmälle on oma adsorptiolämpö, joka voidaan laskea sidosenergioiden avulla. Esimerkkejä sorbentti-adsorbaatti –yhdistelmien adsorptiolämmöistä voidaan löytää artikkeleista kuten [51]. Adsorptiolämpö voidaan määrittää kolmella eri tavalla: laskemalla isosteerin adsorptioisotermi kahdella eri lämpötilalla (Gibbsin pinnan ylimäärä/GSE), kalorimetrisellä mittauksella suoraan halutusta lämpötilasta tai käyttäen GSE-malleja kuvailtaessa lämpötasapainoa.[40,52,53] Pintaylimäärä on adsorboitumattoman aineen ylimäärän rajapinnalla pinta-alayksikköä kohden. [54]Esimerkkejä sorbentti-adsorbaatti –yhdistelmien adsorptiolämmöistä löytyy kirjallisuudesta [51].

Isosteerin adsorptiolämpö on keskeinen tekijä, jotta ymmärretään paremmin PSA- ja TSA- prosesseja eli prosesseja, joissa sorbentti regeneroidaan joko lämpötilan tai paineen avulla. Näitä prosesseja tarkastellaan syvällisemmin luvussa 3.2. Isosteerin adsorptiolämpö määrittää lämpötilan muutokset sorbentissa, jotta adsorptio eli eksotermien reaktio ja desorptio eli endotermien reaktio tapahtuisivat. Sorbentin lämpötila on avainasemassa määriteltäessä adsorptiotasapainoa ja -kinetiikkaa. [55]

### 3.3 Sorbentin toimintaan vaikuttavia ominaisuuksia

Sorbenttien valinta sovelluskohteille on arvioitava tapauskohtaisesti. Kuitenkin on ominaisuuksia, jotka ovat vaadittuja kaikille sorbenteille niiden toimintakyvyn varmistamiseksi. Sorbenteille tärkeitä ominaisuuksia ovat adsorptiokapasiteetti, selektiivisyys, kinetiikka, yhteensopivuus ja hinta. Useissa sovelluksissa tarvitaan myös riittävää termistä stabiiliutta. Joka sovelluskohteeseen tärkeät ominaisuudet luodaan pienien yksityiskoh- tien yhteensopivuudesta ja kompromisseista toisten ominaisuuksien suhteen esimerkiksi huokoskoon, huokoisuuden määrän ja aktiivisesta pinta-alan väliltä. [5,7]

Huokoisuus vaikuttaa sorbenttien ominaisuuksiin [10]. Mikrohuokoisuus vaikuttaa siihen minkä kokoiset molekyylit voivat adsorboitua huokoseen, eli määrittävät sorbentin selektiivisyyden. Vastaavasti makrohuokosrakenne luo virtauskanaviston, vaikuttaen siihen kuinka nopeasti adsorboituvat molekyylit pääsevät kulkeutumaan adsorptioalueelle. Virtaushuokoisuuden lisääminen vähentää sorbentin määrää ja näin ollen laskee adsorptiokapasiteettia mutta samalla pienentää virtausvastusta. Virtauskanaviston ja adsorptiokapasiteetin välinen optimointi on tehtävä sovelluskohtaisesti. [7]



Adsorptiokapasiteetti on yksi tärkeimmistä ominaisuuksista sorbenteille. Se kuvastaa sorbenttiin adsorboituneen kaasun määrää suhteessa sorbentin massaan tai tilavuuteen eli kuinka hyvin koko sorbentti on kuormitettu. Adsorptiokapasiteetti on riippuvainen kaasufaasin lämpötilasta, konsentraatiosta ja tilasta, joka vallitsee sorbentin sisällä. Kapasiteetti on luonnollisesti riippuvainen myös edellä mainitusta rakenteen huokostiheydestä ja vastaavasti adsorptiokapasiteetti on aina yksilöllinen. [5 s.31–64]

Jokaiselle adsorptioprosessissa toimivalle sorbentille regenerointi on tärkeää. Prosessisyklin jälkeen sorbentti voidaan puhdistaa ja uudella kierroksella sorbentti toimii funktionaalisesti uudelleen. Tämä tarkoittaa sitä, että adsorptioprosessin aikana kaasun molekyylien kiinnittyminen sorbenttiin pitää tapahtua heikoilla vuorovaikutuksilla. Kemiallisesti sidottujen atomien ja molekyylien irrottaminen vaatii paljon ulkoista energiaa. Regenerointi saadaan aikaiseksi joko sorbenttiin syötetyn lämmön, paineen tai kemikaalien avulla. Regeneroinnilla pyritään saamaan koko adsorptiokapasiteetti uudelleen käytettäväksi. Todellisuudessa kuitenkin adsorptiokapasiteetti pienenee ensimmäisten kierrosten aikana johtuen materiaalin vanhenemisesta tai ”myrkyttymisestä”, mikä johtaa tiettyyn tasapainotilaan.

Adsorptiokinetiikka sisältää kaiken resistanssin massansiirrossa. Adsorptiokinetiikka määritellään neljän vaiheen avulla: 1) Molekyylien diffuusio bulkifaasista pintaan (*external diffusion*) 2) Huokosen sisällä tapahtuva diffuusio (*internal diffusion*) 3) Pinnassa tapahtuva diffuusio (*surface diffusion*) ja 4) adsorptioon liittyvä atomien ja molekyylien liike. Kinetiikka on merkittävässä roolissa, koska se kontrolloi pääsääntöisesti sykliäikaa adsorptioprosessissa. Kinetiikan ymmärtäminen on tärkeää adsorptiota hyödyntävien sovelluksien suunnittelussa ja kehittämisessä [56]. Mikrohuokosessa tapahtuva liikehdintä perustuu aktivoituun diffuusion, mikä tarkoittaa, että diffuusio tarvitsee tapahtuakseen ulkoista energiaa. Painehäviöllä tarkoitetaan sitä, että kaasun ja pinnan välinen kitka vaikeuttaa kulkeutumista, joka näkyy paineen häviönä virtauskanavien loppupäässä. Tämä tarkoittaa paineen laskua sorbentista, mikä vaatii suuremman ulkoisen energiamäärän tuomista systeemiin. Sorbentin toiminnan kannalta on tärkeää, että painehäviö voidaan minimoida menettämättä adsorptiokapasiteettia.

Molekyylit kulkeutuvat vapaasti kanavissa ja putkissa, mutta kanavissa oleva mutkittelevuus vaikuttaa niiden vapaaseen liikkeeseen. Jos kanavistot eivät ole suoria, määritetään kanavistolle mutkittelevuuskerroin, joka lasketaan todellisen kuljetun matkan ja suoran matkan välisestä suhteesta. Liikkuvia molekyylejä tässä diffuusiotyypissä vastustaa vain diffuusiiovastus eli molekyylien keskinäinen törmäily ja konvektiovirtausvastus, eli lämpövirtauksen aiheuttama vastus molekyylien liikkeelle. [57] Vapaa kulkeutuminen on pääasiallinen diffuusiomuoto makrohuukoissa sorbentissa. Knudsen diffuusiota usein kuvataan tapahtuvan mesohuokostasolla. Painehäviötä havaitaan lähes aina. Knudsen diffuusio kuvastaa kaasun kulkeutumista siinä tapauksessa, että virtauskanaviston halkaisija on pieni suhteessa liikkuvien molekyylien vapaaseen matkaan. Molekyylien vapaalla matkalla tarkoitetaan sitä matkaa, jonka molekyylit keskimäärin ehtivät kulkeutua ennen kuin törmäävät toisiinsa. [57] Oikean kokoluokan löytäminen ja

ominaisuuksien optimointi vaatii kattavaa tutkimustyötä. [1] Käytännön sovelluksista voidaan mainita esimerkkinä tässä työssä käytettävät rakenteet: Hunajakennot. Kaksi pääasiallista massansiirtoon vaikuttavaa tekijää ovat ulkoisen pinnan resistanssi ja kanavien huokosdiffuusio. Pelletissä vallitsee kahdentyyppinen resistanssi massansiirrolle: jokaisen zeoliittikiteen mikrotason diffuusiovastus ja makrotason diffuusiovastus. [4]

Selektiivisyydellä tarkoitetaan tiettyjen molekyylien erottelua toisista. Selektiivisyys eli tiettyjen molekyylien erottelu saavutetaan:

1. Adsorptioefektillä, jonka mukaisesti vain tietyt sorbentti-adsorbaatti - yhdistelmät ovat mahdollisia. Jokaisella yhdistelmällä on oma adsorptiolämpö, joka vaaditaan pintaan kiinnittymiselle. On mahdollista, että jokin sorbentti-adsorbaatti yhdistelmä ei toimi, koska pinta ja molekyyli eivät vedä toisiaan puoleensa.
2. Kineettisellä efektillä, jonka mukaan kaikki kaasut eivät pysty kulkeutumaan sorbenttissa. Jokaisella kaasulla on yksilöllinen kinetiikka ja olosuhteista riippuen kaasu ei pysty liikkumaan sorbentissa.
3. Erotteluefektillä, jossa määräävänä tekijänä on huokosen koko. Adsorbentin huokoskoko voi estää adsorboitavien kaasujen pääsyn pintaan, jolloin suuret molekyylit erotellaan pienemmistä.
4. Desorptioefektillä. Kuten adsorptioefektissä, jokainen sorbent-adsorbate-yhdistelmä on erilainen ja kuten myös desorptioon vaadittava adsorptiolämpö. Kaikki adsorboituneet kaasut eivät desorboidukaan prosessin aikana, mikä estää kaasujen pääsyn pois sorbentin pinnalta. [5 s.31–64]

Lämpötilan hallinta on tärkeää useissa prosesseissa. Paineen ja lämpötilan liittyessä prosessiin on varmistettava, että materiaali kestää olosuhteiden muutokset. Tärkeintä on säilyttää materiaalin aktiivisuus olosuhteiden muutoksista huolimatta. Huokoisuusrakenteen romahtaminen voi estää diffuusion ja kaasut eivät pääse adsorboitumaan huokoiselle pinta-alalle. Materiaalin rakenteen stabiilius tarkoittaa, ettei materiaalissa saa tapahtua faasimuutoksia eli olomuodonmuutoksia. Sorbentin materiaalivalinnassa tulisi ottaa huomioon sisäiset jännitykset, kuten lämpölaajenemiskertoimen eroista johtuvat jännitykset. Eri tavoin laajenevat osiot voivat rikkoa toisensa. [7,58]

Jokainen käyttökohde luo sorbentille ympäristöstä riippuvaliset vaatimukset. Prosessin osaksi sijoitettu sorbentti vaatii tiettyjä mekaanisia ominaisuuksia säilyttääkseen rakenteensa. Mekaanisista ominaisuuksista voidaan mainita väsymisenkesto ja puristuslujuus, jotka vaikuttavat nopeasyklisessä prosessissa.

### 3.4 Sorbentin regenerointi

Adsorptiota hyödyntävillä prosesseilla on kaksi mekanismia: 1) syklinen systeemi, jossa sorbentti syklistesti saturoituu ja regeneroituu sekä 2) jatkuva virtaus, jossa tapahtuu saturoituminen ja regeneroituminen. Kaksi yleisimmin käytettyä regenerointitapaa ovat

TSA-prosessi eli lämmöllä puhdistuva prosessi ja PSA-prosessi eli paineella puhdistuva prosessi. [14]

Termisesti regeneroidussa syklisessä prosessissa sorbentti tyhjennetään kaasusta lämpötilan muutosten avulla. Usein käytetään lämmitettyä kaasua. Kaasut adsorboituvat matalassa lämpötilassa ja desorboituvat lämpötilan noustessa. Desorboitumiseen tarvittava lämpötilan muutos on riippuvainen sorbentti-adsorbaatti välisestä adsorptiolämmöstä. [14] Termisellä regeneraatiolla on hyvät ja huonot puolensa. Se toimii hyvin, vahvasti adsorboituneiden molekyylien kohdalla. Termistä regenerointia voidaan käyttää sekä neste että kaasufaaseissa. Kuitenkin tietyt olosuhteet rajoittavat regenerointia. Esimerkiksi termisesti altistettut sorbentit vanhenevat eivätkä pysty tarjoamaan maksimaalista tuottavuutta nopeasyklisille prosesseille. Sorbentin vanheneminen tarkoittaa, että se ei pysty enää tiettyjen prosessikierrosten jälkeen regeneroitumaan ja kaasun adsorptiokapasiteetti laskee. [59]

Paineen avulla regeneroidussa prosessissa lämpötila pysyy vakiona ja kaasujen desorboituminen pinnasta saadaan aikaan laskemalla painetta. [14] Prosessi toimii esimerkiksi tiettyjen kaasujen erottelussa. Esimerkiksi happi ja typpi voidaan erotella altistamalla sorbentti aluksi korkealle paineelle, jolloin kaasu imeytyy sorbenttiin. Kun paine laskeaan, pyrkii kaasu poistumaan sorbentin pinnasta eli desorboitumaan. Paineeseen perustuvalla regeneraatiolla voidaan desorboida heikosti kiinnittyneitä molekyylejä korkealla puhtausasteella eli regeneroinnin avulla saadaan molekyylit poistumaan pinnalta lähes kokonaan. Nopeasykliset prosessit pyritään regeneroimaan paineella, koska paineen muutokset tapahtuvat nopeasti. Rajoituksena menetelmälle ovat hyvin suuret paineenvaihtelut. Paineen nostamiseen vaaditaan aina ulkoista energiaa.

### 3.5 Materiaalin valinta energiasovellukseen

Sorbentti-adsorbaatti –yhteensopivuus vaikuttaa tärkeimpiin ominaisuuksiin kuten adsorptiokapasiteettiin. Energiasovellukseen valittavalle aktiiviselle materiaalille tärkeitä ominaisuuksia ovat:

1. Suuri adsorptiokapasiteetti typpi- ja happikaasulle (mol/kg),  $N_{ads}$
2. Maksimaalinen ominaispinta-ala ( $m^2$ )
3. Selektiivisyys
4. Käyttökapasiteetti (mol/kg) ( $\Delta N = N_{ads} - N_{des}$ )
5. Regenerointimahdollisuus (%),  $R = (\Delta N / N_{ads}) * 100$
6. Lämpötilan kesto yli 400 °C ja lämpötilan vaihteluiden kesto
7. Riittävät mekaaniset ominaisuudet painevaihteluihin. [14,15,60]

Luvussa kaksi taulukossa 1 on yleisimmin käytetyt sorbenttimateriaalit. Edellä mainittujen vaatimusten kanssa sopivimpina materiaaleina voidaan pitää aktiivihiihtä ja zeoliittia

esimerkiksi suuren ominaispinta-alan takia. Tämän tutkimuksen ensiaskelilla on valittu käytettäväksi zeoliitti. Oman taustatutkimuksen mukaan zeoliitti on ollut hyvä valinta. Zeoliitin etuina on sen monimuotoisuus, sillä tutkimuksessa voidaan käyttää sekä luonnon zeoliittejä että synteettisiä zeoliittejä. Synteettisiä zeoliittejä kehitetään ja strukturoidaan monessa tutkimuksessa [39,27,18,61]. Zeoliitti kestää suhteellisen korkeita lämpötiloja, mutta työn tarkoitus on tarkentaa aiempaa tietämystä lämpötilan vaikutukseen materiaalin rakenteelle. Zeoliittejä käytetään hapen ja typen adsorptiossa ja käyttökohteet ovat laajat. Zeoliitti adsorboi typpeä myös hieman korkeammissa lämpötiloissa. [62] Adsorptiokapasiteetti typelle ja hapelle on todettu olevan suhteellisen hyvä [63]. Zeoliittejä voidaan valmistaa monesta lähtöaineesta ja monella menetelmällä, mikä edesauttaa uusien käytettävien materiaalien kehitystä. Näiden lisäksi zeoliittien hinta on kohtuullinen. Zeoliitti vaikuttaa parhaimmalta valinnalta käytettäväksi adsorptioprosessiin, jossa hyödynnetään typen ja hapen kiinnittymistä ja vapautumista. [39]

Adsorptiomoduulin rakenteen valinnan helpottamiseen on laadittu laskuja, jotta voidaan havainnollistaa virtauskanavien suurusluokkaa laskemalla painehäviö ja hunajakennon adsorptiopinta-ala. Laskujen avulla on tarkoitus optimoida oikea huokoskoko, johon pyritään valmistettavissa moduuleissa. Käytetyt kaavat on esitetty alla kaavoissa 7 ja 8. Kaava 7 on Kozeny-Caran kaava. [23,64]

$$\frac{\Delta P}{L} = \mu \frac{K(1-\varepsilon)^2 S_v^2}{\varepsilon^2} U_0 \quad (7)$$

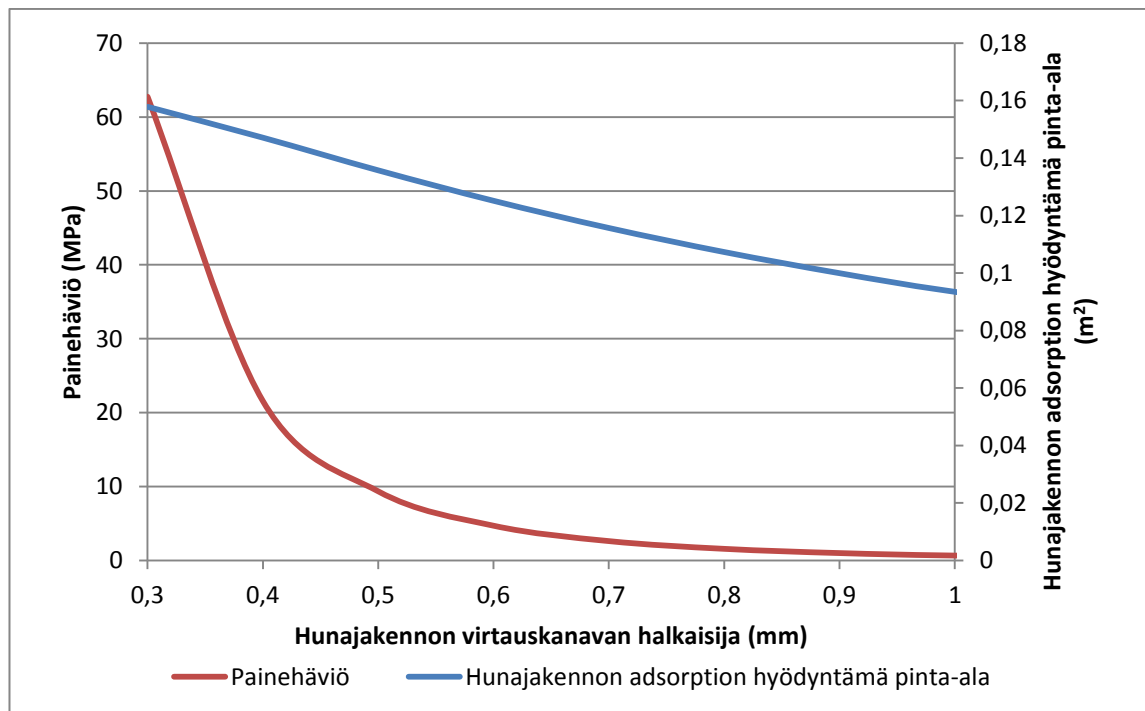
$$A = \frac{\pi r_m^2}{(d+r_v)^2} * 4r_v * L \quad (8)$$

Kaavassa 7 lasketaan putkessa tapahtuvan painehäviön suuruutta ja kaavassa 8 lasketaan hunajakennossa olevan adsorptiopinta-alan määrää ilman huokoista pinnoitetta. Kaavoissa käytetyt arvot ja suureiden määritykset ovat taulukossa 4. Käytetyt arvot on koottu luetuista artikkeleista. Useat arvot perustuvat arvioihin, joita on kerätty sovelluskohteen testien aikana. Hunajakennon pinta-alan laskemiseen käytetyt arvot ovat tilattujen rakenteiden mittoja.

**Taulukko 4:** Taulukossa on kaavoissa 7 ja 8 käytettyjen symbolien merkitykset ja laskuissa käytetyt arvot.

<b>L</b>	Moduulin korkeus	0,010 m
<b><math>\mu</math></b>	Ilman kineettinen viskositeetti (25°C)	1,983 Pa*s
<b>K</b>	Kozeny vakio	9 [24]
<b><math>U_0</math></b>	Virtausnopeus	0,1 m/s
<b><math>r_v</math></b>	Virtauskanavan halkaisija	m
<b><math>S_v</math></b>	Ominaispinta-ala adsorptiomoduulin tilavuuden suhteen	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
<b><math>\Delta P</math></b>	Painehäviö	Pa
<b><math>\varepsilon</math></b>	Huokoisuus	
<b><math>r_m</math></b>	Moduulin halkaisija	m

Laskuista saadut tulokset on piirretty kuvaan 10. Käyristä huomataan, että virtauskanavan halkaisija eli hunajakennossa olevan huokosen koko vaikuttavat sekä painehäviöön että adsorptiopinta-alaan.



**Kuva 10:** Paine- ja adsorptiokäyriä. Graafi näyttää painehäviön (MPa) ja hunajakennon adsorptiopinta-alan (m²) virtauskanavan halkaisijan (mm) funktiona. Hunajakennon seinämänpaksuus on 0,21 mm.

Kuvaajien perusteella huomataan, että raja-arvo huokosen koolle on 0,5 mm kohdalla, jotta painehäviö pysyy maltillisena. Tällöin hunajakennon adsorptiopinta-ala säilyy vielä kohtuullisen suurena. Hunajakennon adsorptiopinta-ala laskee huomattavasti mentäessä suurempaan huokoskokoon kuin 1,5 mm. Jos valmistettujen hunajakenttien seinämänpaksuus pienenee, muuttuvat raja-arvot. Samoja laskukaavoja käyttäen voidaan laskea esimerkki, jossa hunajakennon seinämänpaksuus on 0,1 mm. Tällöin raja-arvo

painehäviön kannalta on 0,3 mm kohdalla. Kuvan 10 avulla havainnollistetaan virtauskanavan pienentämisen kasvattavan hunajakennossa olevaa adsorptiopinta-alaa, mutta toisaalta kasvattaa myös painehäviötä kaasuvirtauksessa rakenteen läpi. Laskukaavojen avulla pystytään optimoimaan rakenteiden huokoskoko jokaiselle sorbentille, mutta tällöin vaatimuksena on käyttöympäristön virheetön tuntemus. Kuvaajissa on käytetty karkeita arvioita joidenkin muuttujien kohdalla, joten esimerkiksi painehäviön numeerisia arvoihin ei kannata kiinnittää huomiota.

## 4. MATERIAALIT JA TUTKIMUSMENETELMÄT

Luvussa 4 keskitytään diplomityössä käytettyjen materiaalien ja tutkimusmenetelmien esittelyyn. Hankitut materiaalit ensin karakterisointiin, jotta saatiin tietoa niiden todellisesta rakenteesta ja käyttäytymisestä eri lämpötiloissa. Tässä työssä on käytetty useita tutkimusmenetelmiä kuten stereomikroskopiaa, pyyhkäisyelektronimikroskopiaa, dilatometriä ja BET-laitteistoa. Luvussa 4 esitellään perusteet käytetyistä laitteista.

### 4.1 Materiaalit

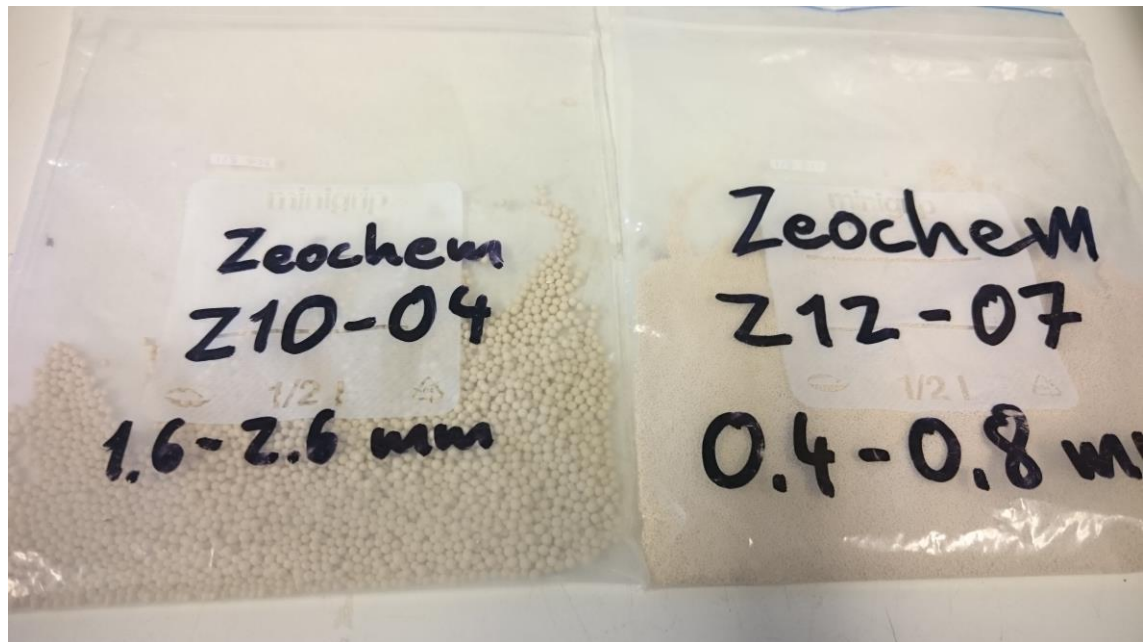
Alaluvussa 4.1 esitellään diplomityössä käytetyt materiaalit. Informaatio on pääasiassa löydetty yritysten nettisivuilta. Tilattuja materiaaleja ovat zeoliittipelletti, zeoliittijauhe ja kordieriidista valmistettu hunajakkenno.

#### 4.1.1 Zeoliittipelletit

Taulukkoon 5 on kerätty tietoa zeoliittipelleteistä, jotka ovat pellettimuotoon valmistettuja zeoliittijauheita. Zeoliittipelletit tilattiin sveitsiläiseltä ZeoChemilta. Ensimmäisen sukupolven sorbentteina käytettiin pellettejä, minkä takia pelletit oli tilattu ennen diplomityöni aloitusta. Pellettien hyödyntäminen adsorptiossa toteutettiin asettamalla männän päähän kuppi, jonne kaasut pääsivät virtaamaan. Zeoliittipellettiä lisättiin kuppiin noin kaksi grammaa. Sorbenttina on kokeiltu kahdenkokoisia zeoliittipellettejä, jotka ovat halkaisijaltaan keskimäärin 0,7 ja 2,1 millimetriä. Zeoliittijauheet on esitelty taulukossa 5 ja kuvassa 11.

**Taulukko 5:** Zeoliittipellettien bulkkitiheys ja koko [65]

Materiaali	Bulkkitiheys kg/m <sup>3</sup>	Pellettikoko (mm)
ZEON Z12-07	625	0,4–0,8
ZEON Z10-04	650	1,6–2,6



*Kuva 11: Diplomityössä käytetyt zeoliittipelletit.*

#### 4.1.2 Zeoliittijauheet

Työtä varten tilattiin kolmea zeoliittijauhetta, joiden kanssa pinnoitettiin kordieriitista valmistettua hunajakennoa. Zeochemilta saadut zeoliittijauheet Zeoflair 110 ja 1000 valittiin niiden eroavaisuuksien takia - Zeoflair 110 on hydrofobinen ja Zeoflair 1000 on hydrofiilinen. Kolmanneksi zeoliittijauheeksi tilattiin Sigma-Aldrichilta jauhe nimeltä Zeolite. Taulukoon 8 on koottu tietoa eri jauheista esimerkiksi valmistaja, tuotenimi, partikkelikoko, käyttäytyminen veden kanssa ja stabiilisuus lämpötilan suhteen. [65]

*Taulukko 6: Pinnoituksissa käytettyjen zeoliittijauheiden perustiedot.*

Valmistaja	Tuotenimi	Partikkelikoko (µm)	Kastuvuus	Terminen stabiilisuus	Muoto
ZeoChem	Zeoflair 110	<7	hydrofobinen	>800	jauhe
ZeoChem	Zeoflair 1000	<10	hydrofiilinen	>800	jauhe
Sigma-Aldrich	Zeolite	<45			jauhe

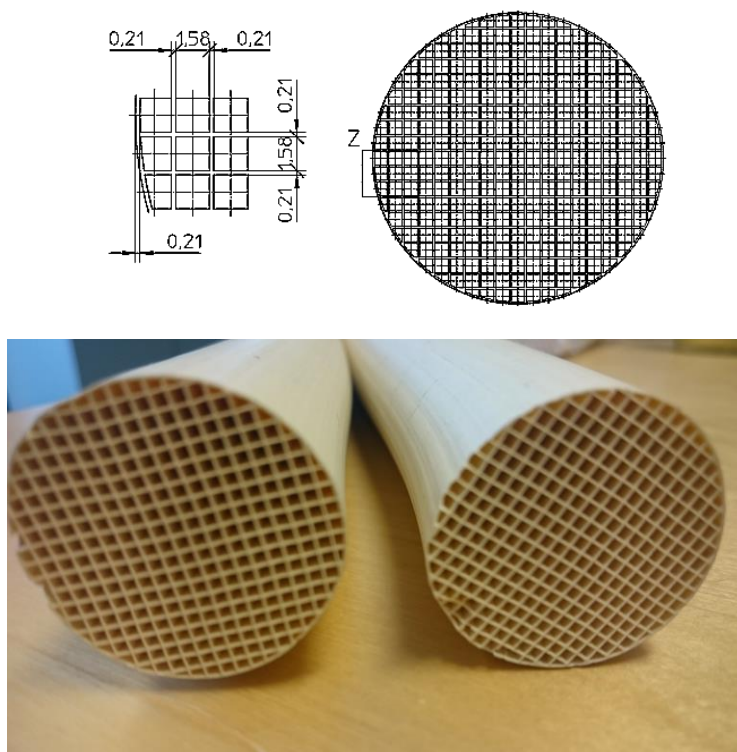


Zeoliittijauheiden partikkelikokojen välillä on eroja. Zeoflair 110 partikkelikoko on pienempi kuin 7  $\mu\text{m}$ , zeoflair 1000 pienempi kuin 10  $\mu\text{m}$  ja Zeolite jauheen alle 45  $\mu\text{m}$ .

### 4.1.3 Kordieriitista valmistettu hunajakakenno

Kordieriitti ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) on materiaali, jota käytetään tukirakenteina lämpötekniikan käyttökohteissa sen mekaanisen stabiilisuuden ja matalan lämpölaajenemiskertoimen takia. Kordieriittimateriaali valmistetaan sintraamalla steatiittia, joihin lisätään savea, kaoliinia, korundia ja mulliittia. Kordieriittimateriaalit ovat inerttejä jopa 1000–1200 °C:een asti.

Kordieriitista valmistettu hunajakennorakenne tilattiin Coorstekilta Saksasta. Coorstek on tehnyt yhteistyötä kanssamme diplomityön aikana. Pinnoituksessa käytetty hunajakakenno on pursotuksella valmistettua putkea, jonka halkaisija on noin 36 millimetriä. Hunajakakenno rakentuu kehyksen sisään 1,5 millimetriä halkaisijaltaan olevista neliönmuotoisista kanavista ja 0,21 millimetriä paksuista seinämistä. Toinen hunajakakenno on halkaisijaltaan ... ja sen virtauskanavan koko on hieman pienempi. Valmistin samankaltaisia hunajakennorakenteita harjoittelussa Coorstekin tehtaalla Saksassa. Hunajakennot pursotetaan suuttimen läpi pystyasennossa olevan ekstruusiolaitteen avulla. Kappaleet kuivataan kauttaaltaan huoneilmassa, minkä jälkeen ne sintrataan. Kuvassa 12 on esitetty hunajakennorakenne. [9,33]



**Kuva 12:** Kordieriitista valmistettuja hunajakennoputkia. Yläpuolella olevasta CAD-kuvasta nähdään, että kanavan halkaisija on 1,58 mm ja seinämänpaksuus 0,21 mm.

**Taulukko 7: Kordieritiin ominaisuudet.**

Tiheys (mg/m <sup>3</sup> )	Huokoi- suus (til- %)	Taivutus- lujuus (MPa)	Kutistuma (%)		Taivutuslujuus lämpöshokin jälkeen (MPa)				
			Halk.	Pi- tuus	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
1,95	27,9	46	3,98	6,15	43,41	41,62	24,88	21,47	18,12

Coorstekilla tekemiäni mittausten mukaan kokeissa käytetyn kordieritiin tiheys on 1,95 mg/m<sup>3</sup>, huokoisuus on 27,9 % ja taivutuslujuus 46 MPa. Tiheys ja huokoisuus määritettiin Arkimedeksen-menetelmää ja taivutuslujuus testattiin taivutuskokeilla. Keskimääräinen kutistuma sintrauksen aikana on 4-6 %. Lämpöshokinkestoa testattiin siten, että näytekappaleet lämpökäsiteltiin lämpötiloihin 100, 200, 300, 400 ja 500 °C:ssa, minkä jälkeen ne tiputettiin huoneenlämpöiseen veteen. Taivutuslujuus säilyi kohtalaisen hyvänä 500 °C asti.

## 4.2 Tutkimusmenetelmät

Diplomityössä käytetyt materiaalit karakterisointiin käyttäen pyyhkäisyelektronimikroskopiaa, röntgendiffraktiota, kaasuaSORPTiota, termogravimetrisiä mittauksia, differentiaalista termooanalyysiä, dilatometriä ja puristuskokeita. Alaluku 4.2 esittelee kaikkien tutkimusmenetelmien peruseräatteen.

### 4.2.1 Pyyhkäisyelektronimikroskoopi (SEM)

Jauheiden ja pellettien karakterisointiin käytettiin pyyhkäisyelektronimikroskooppeja (Phillips XL-30, Yhdysvallat ja Carl Zeiss ULTRAplus, Saksa). Tutkimuslaitteen avulla karakterisoitiin jauheiden, pellettien ja pinnoitteiden mikrorakennetta, koostumusta sekä partikkelikokoa ja muotoa. Pyyhkäisyelektronimikroskoopin avulla voidaan kuvata materiaalien pintarakennetta kolmiulotteisesti. SEM-laitteen avulla voidaan myös määrittää pieneltä näytteen alueelta materiaalin kemiallinen koostumus. Tätä kutsutaan alkuaine-analyysiksi ja tehdään energiadiispersiivisellä aineanalysaattorilla (EDS). [66]

Pyyhkäisyelektronimikroskopiassa materiaalinäyte altistetaan elektronisuihkulle, joka aiheuttaa näytteen pinnassa olevien elektronien irtoamisen ja heijastumisen. Heijastuneet elektronit muodostavat kuvan, jota voidaan analysoida laitteeseen yhdistetyn tietokoneohjelman avulla. Kemiallisen koostumuksen määrittämisessä käytetään elektronisuihkun mukana havaittavaa röntgensäteilyä ja siitä muodostuvaa spektriä. [66]

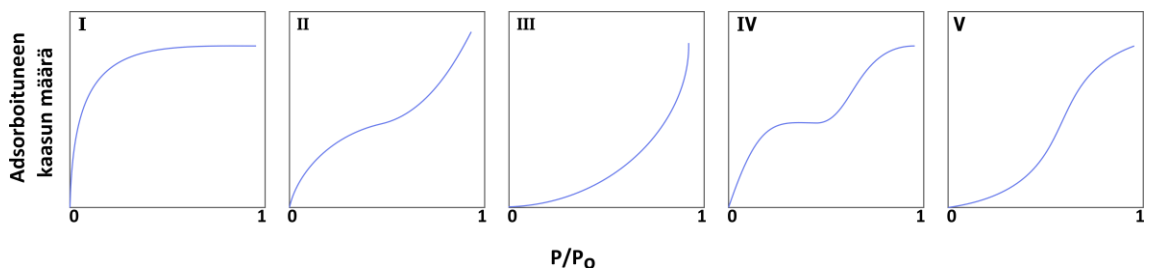
Pintanäytteet valmistettiin alumiinisille SEM-näytteenpitimille, joihin pelletit ja jauheet liimattiin hiililiiman avulla. Poikkileikkausnäytteet valmistettiin epoksiin valamalla,

jonka jälkeen näytteet hiottiin ja kiillotettiin. Valmistetut näytteet tehtiin sähköjohtaviksi hiilettämällä niiden pinta JEOL JEE-4X hiilihöyrystimellä. [67]

#### 4.2.2 Kaasuadsorption mittausta (BET)

Pellettien adsorptiokäyttäytymistä pyrittiin arvioimaan BET-menetelmällä ja samalla määrittämään zeoliittien ominaispinta-alat. Mittauksissa käytettiin kaasuadsorptiolaitteistoa (Coulter Omnisorp 100CX, Yhdysvallat). BET-menetelmä perustuu adsorptionmittaukseen, missä vertaillaan kahteen eri näyteputkeen (referenssiputki ja näyteputki) adsorboituneen kaasun määrää. Referenssinä toimiva tyhjä näytepullo määrittää putken tilavuuden, jonka avulla voidaan määrittää materiaaliin adsorboitunut kaasun määrä. Mittaukset tehtiin typpikaasulla 77 Kelvinin lämpötilassa. Ennen mittausta näytteet kuivataan 200 °C:ssa. BET-mittauksen avulla voidaan selvittää näytteen ominaispinta-ala. Mittauksen aikana kerätään adsorboituneen kaasun määrä paineen suhteen, mistä voidaan määrittää adsorptio- ja desorptiokäyrät.

BET-mittaukset perustuvat BET-teoriaan, joka on yksinkertaistettu malli fysisorptiosta. Sorbentin pinta koostuu kiinnityspinnoista, jotka toimivat yksilöinä välittämättä onko viereinen kiinnittymispaikka käytössä vai ei. Seuraavat kiinnityspaikat koostuvat pintaan adsorboituneiden molekyylien pinnoista. [67,68] Kuvassa 13 esitetään BET-teorian isotermityyppit.



**Kuva 13:** Brunauerin ryhmittely BET-teorian adsorptioisotermeille, joita hyödynnetään kaasuadsorptionmittauksen tuloksien tulkinnassa.

Kaasuadsorptionmittauksen hyödyntämät isotermit fysisorptiolle voidaan jakaa viiteen tyyppiin Brunauerin mukaan. Tyyppi 1 kuvastaa isotermin mikrohuokosille sorbenteille, joiden huokoskoko on hyvin lähellä adsorboitavan kaasun molekyylikokoa. Tyypin 2 ja 3 isotermejä havaitaan sorbenteilla, jotka koostuvat usean kokoluokan huokosista. Käyrien muoto johtuu siitä, että adsorptiota tapahtuu kokoajan ja adsorption määrä kasvaa. Ensin muodostuu yksi adsorboitunut kaasukerros, jonka jälkeen syntyy useita kerroksia toistensa päälle. Paineen kasvaessa kapillaari kondensaation johdosta molekyylit adsorboituvat suurempiin huokosiin, mikä havaitaan adsorptiokapasiteetin kasvuna. Tyypin 4 isotermin kuvaajassa nähdään epäjatkuvuutta, joka osoittaa että adsorptiota ei tapahdu jollain painevälillä. Tällainen kuvaaja muodostuu, kun syntyy kaksi pintaa joko tasaiselle pinnalle tai huokosen pinnalle, jonka koko on huomattavasti suurempi kuin kaasumolekyylin koko. Tyypin 5 kaltainen kuvaaja syntyy, jos intermolekyläariset vetovoimat ovat suuria. [4]

### 4.2.3 Termogravimetrimittaus (TG) ja differentiaalinen termanalyysi (DTA)

Terminen analyysaattori (Netzsch STA 409 Saksa) sisältää sekä termogravimetrin (TG) että differentiaalisen termisen analyysaattorin (DTA). TG-mittauksessa selvitetään materiaalissa tapahtuvia massanmuutoksia lämpötilanfunktiona. DTA-mittaus selvittää energiamuutokset systeemissä; endotermiset ja eksotermiset tapahtumat eli energiaa sitovat ja luovuttavat tapahtumat. Mittaukset perustuvat materiaalinäytteen altistamiseen lämpösykleille, joiden aikana mitataan lämpötilaerot ja massanmuutokset referenssi- ja materiaalinäytteen välillä.

Zeoliittien mittaukset tehtiin ilma-atmوسفäärissä, nostaen lämpötilaa 20 °C minuutissa. Mittaukset tehtiin zeoliittipelleteille 1400 °C ja zeoliittijauheille 1200 °C asti. Tarkoituksena oli selvittää lämpötilat, joissa zeoliitin energiamuutokset tapahtuvat. Tämän tiedon avulla arvioidaan lämpötilaa, jossa zeoliitin deaktivoituminen tapahtuu.

### 4.2.4 Dilatometri

Zeoliittien pituudenmuutosta lämpötilan suhteen tutkittiin dilatometrillä (Adamel Lhomargy DI-24, Ranska). Dilatometri mittaa kappaleen pituudenmuutoksen lämpötilan ja ajan funktiona. Dilatometri toimii yleisimpänä mittalaitteena lämpölaajenemiskertoimen selvittämiseksi.

Dilatometrinäytteet tehtiin käyttäen aineenkoetuslaitetta (Instron 5967, Iso-Britannia). Näytteet valmistettiin käyttäen erillistä puristustyökalua, jonka halkaisija on 10 mm. Aineenkoetuslaite ohjelmoitiin puristamaan työkalua nopeudella 2mm/min ja maksimipaineella 2500 N. Aineenkoetuslaitteessa käytettiin 30 kN voimaselliä. Puristetut kappaleet olivat keskimäärin viisi millimetriä korkeita. Selkeät pituudenmuutokset näytteissä eli kulmakertoimien muutokset lämpötila-pituudenmuutos -käyrissä voivat merkitä kiderakenteellisia muutoksia testattavassa materiaalissa. Pituudenmuutokset lämpötilan suhteen ovat myös tärkeitä adsorptiomoduulin suunnittelussa, missä arvioidaan männän päähän sijoitettavan adsorptiomoduulin kokoa. Dilatometrinäytteiden valmistuksen yhteydessä kerättiin puristusdataa jauheista ja pelleteistä, minkä avulla voidaan määrittää pellettien ja jauheiden puristuslujuudet.

### 4.2.5 Röntgendiffraktion mittaus (XRD)

Zeoliitit karakterisoitiin käyttäen röntgendiffraktiota (Panalytical Empyrean Multipurpose, Alankomaat). Laitteiston avulla määritetään materiaalin kiderakenne. XRD-mittaus perustuu röntgensäteiden heijastuskulmien analysointiin eri kiderakenteilla. Heijastuneesta säteestä voidaan määrittää intensiteetti ja heijastuskulma, joiden avulla voidaan muodostaa röntgendiffraktiokäyrä. Käyrästä voidaan selvittää kiderakenne. Laitteen

tekemät analyysit perustuvat aiemmin tehtyihin referenssimittauksiin tunnetuilla kideranteilla. [67]

XRD-mittausten avulla selvitettiin lämpötilan vaikutusta zeoliitin kiderakenteeseen. Mittaukset suoritettiin kuivaamattomille, 300 °C kuivatuille ja 1000 °C poltetuille näytteille. Kiderakenteenmuutokset selvitettiin, koska niiden muutos voi johtaa zeoliitin deaktivoitumiseen ja adsorptio-ominaisuuksien menetykseen. Deaktivoituminen tarkoittaa zeoliitin rakenteessa olevan superonkalon luhistumista.

#### **4.2.6 Dilatometri**

Zeoliittien pituudenmuutosta lämpötilan suhteen tutkittiin dilatometrillä (Adamel Lhomargy DI-24, Ranska). Dilatometri mittaa kappaleen pituudenmuutoksen lämpötilan ja ajan funktiona. Dilatometri toimii yleisimpänä mittalaitteena lämpölaajenemiskertoimen selvittämiseksi.

Dilatometrinäytteet tehtiin käyttäen aineenkoetuslaitetta (Instron 5967, Iso-Britannia). Näytteet valmistettiin käyttäen erillistä puristustyökalua, jonka halkaisija on 10 mm. Aineenkoetuslaite ohjelmoitiin puristamaan työkalua nopeudella 2mm/min ja maksimipaineella 2500 N. Aineenkoetuslaitteessa käytettiin 30 kN voimaselliä. Puristetut kappaleet olivat keskimäärin viisi millimetriä korkeita. Selkeät pituudenmuutokset näytteissä eli kulmakertoimien muutokset lämpötila-pituudenmuutos -käyrissä voivat merkitä kide muutoksia testattavassa materiaalissa. Pituudenmuutokset lämpötilan suhteen ovat myös tärkeitä adsorptiomoduulin suunnittelussa, missä arvioidaan männän päähän sijoitettavan adsorptiomoduulin kokoa. Dilatometrinäytteiden valmistuksen yhteydessä kerättiin puristusdataa jauheista ja pelleteistä, minkä avulla voidaan määrittää pellettien ja jauheiden puristuslujuudet.

#### **4.2.7 Puristuskokeet**

Puristuskokeilla määritetään erilaisten rakenteiden puristuslujuutta. Puristuskokeet tehtiin käyttäen aineenkoetuslaitetta (Instron 5967, Iso-Britannia). Puristus tehtiin kahden levyn välillä. Aineenkoetuslaite ohjelmointiin puristamaan nopeudella 2mm/min 18kN paineeseen asti. Aineenkoetuslaitteessa käytettiin 30 kN voimaselliä. Testattavat näytteet leikattiin kordieriitista valmistetusta hunajakennoputkesta. Näytteet leikattiin 20 mm korkeiksi. Puristuskokeet tehtiin kordieriittirakenteille, jotta voitiin varmistua hunajakennorakenteen mekaanisesta kestävyydestä sovelluskohteissa.

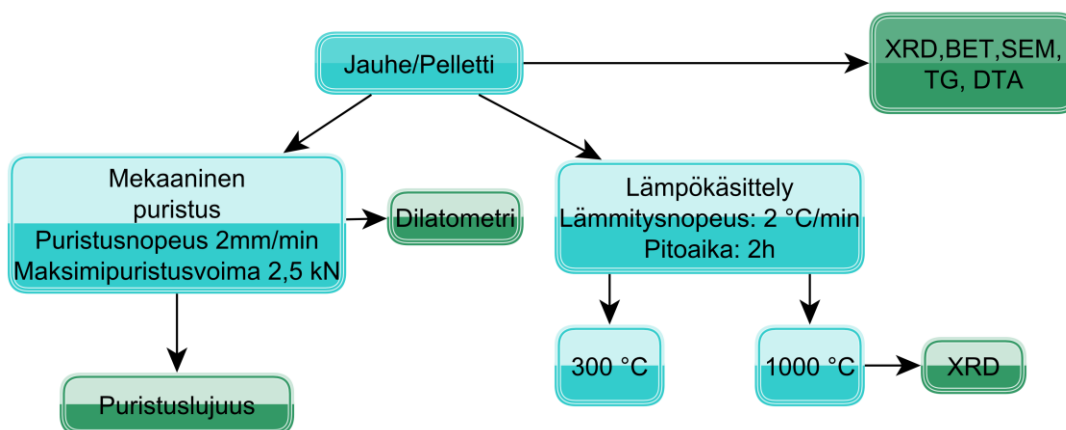
#### **4.2.8 Adsorptiokyvyn mittaaminen testilaitteistossa**

Adsorptiomoduulien toimivuus testataan testilaitteistossa, joka on suunniteltu Aalto yliopistossa. Testilaitteen tuloksista saadaan selville adsorptiomoduulien todellinen toi-

mivuus. Testilaitteistoon on myös lisätty sekä paine-, että lämpömittari, joiden avulla saadaan lisää informaatiota todellisesta sovelluskohteen toimintaympäristöstä.

## 5. MATERIAALIEN KARAKTERISOINTI

Kaikki diplomityössä käytetyt materiaalit karakterisoitiin, jotta voitiin varmistua materiaalien laadusta ja selvittää adsorptioon vaikuttavia ominaisuuksia. Kuvassa 14 on esitetty karakterisointikaavio jauheille ja pelleteille.



**Kuva 14:** Karakterisointikaavio jauheille ja pelleteille.

Jauheet ja pelletit karakterisoitiin ilman esivalmisteluja SEM-, XRD-, BET-, TG- ja DTA-mittauksilla. Lisäksi jauheet ja pelletit lämpökäsiteltiin, jonka jälkeen ne karakterisoitiin XRD:lla. Tällä selvitettiin kiderakenteen muutoksia korotetuissa lämpötiloissa, joissa adsorptiomoduulin tulisi toimia aktiivisena. Jauheiden ja pellettien lämpölaajenemista selvitettiin dilatometrin avulla. Dilatometrinäytteet valmistettiin puristamalla jauheita ja pellettejä kiinteäksi komponentiksi. Puristuksen yhteydessä selvitettiin myös pellettien ja jauheiden puristuslujuudet.

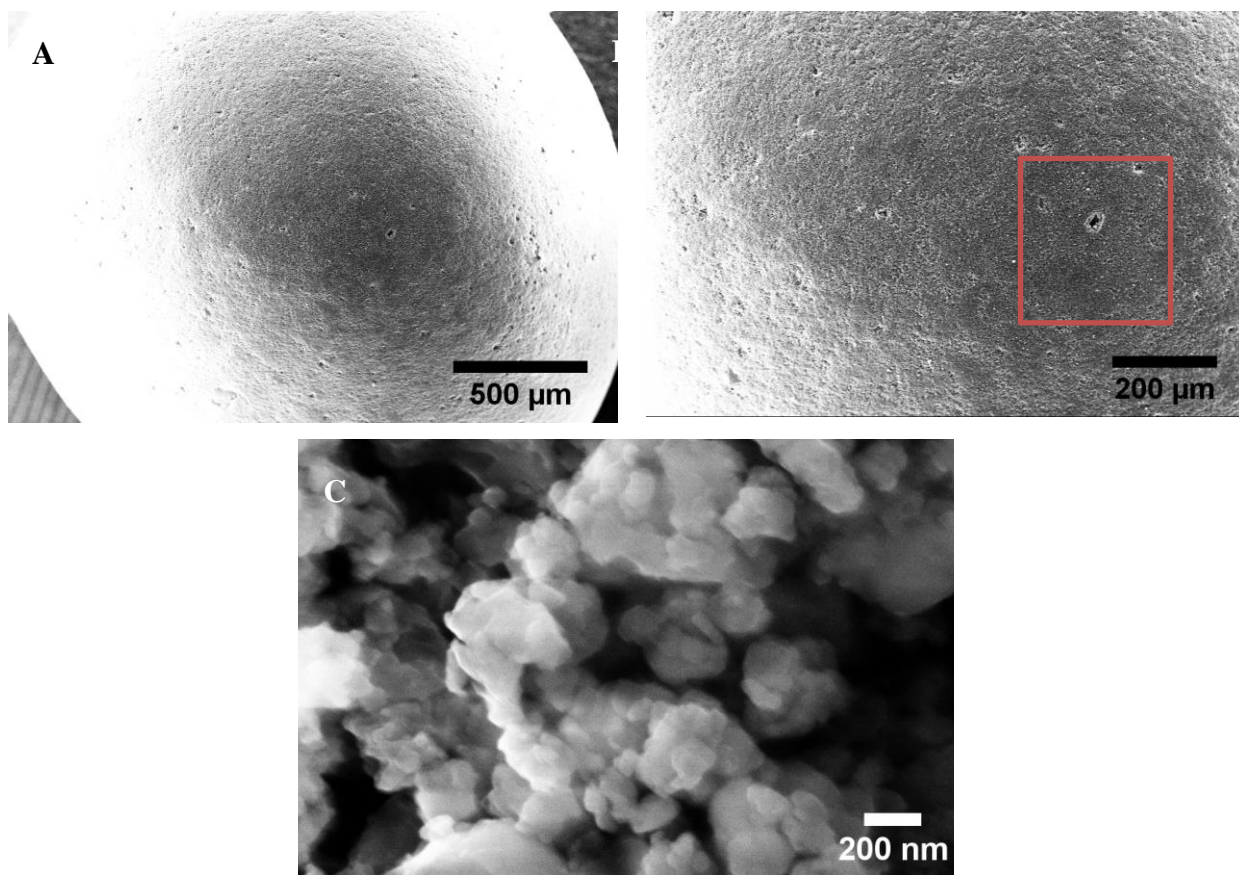
### 5.1 Zeoliittipellettien karakterisointi

Luvussa 5.1 analysoidaan zeoliittipellettien karakterisoinnin tuloksia.

#### 5.1.1 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi

SEM:lla kuvattiin pelletin Z10-04 (NaX) eli suuremman pelletin pintaa ja pinnan alla olevia kiteitä. Kuva 15 A on pelletin ulkopinta, jossa näkyy kaasunvirtaukselle tehtyjä reikiä. Kuva 15B on suurennettu kaasunvirtauskanavaan, mikä havainnollistettu punaisen neliön avulla. Kuva 15 C on suurennettu virtauskanavan sisään. Pelletin sisällä ha-

vaittiin olevan paljon pieniä zeoliittikiteitä, jotka ovat lisäaineiden avulla kiinnittyneet toisiinsa. Keskimääräiseksi zeoliitin kidekooksi mitattiin 70 nm.



**Kuva 15:** SEM-kuvat Z10-04-pelletin ulkopinnasta ja virtauskanavan sisällä olevista kiteistä.

Alkuaineanalyysistä selvisi, että pelletin rakenne koostuu hapestä, natriumista, magnesiumista, alumiinista, piistä, kaliumista ja kalsiumista. Alkuaineiden prosenttiosuudet on esitetty taulukossa 8.

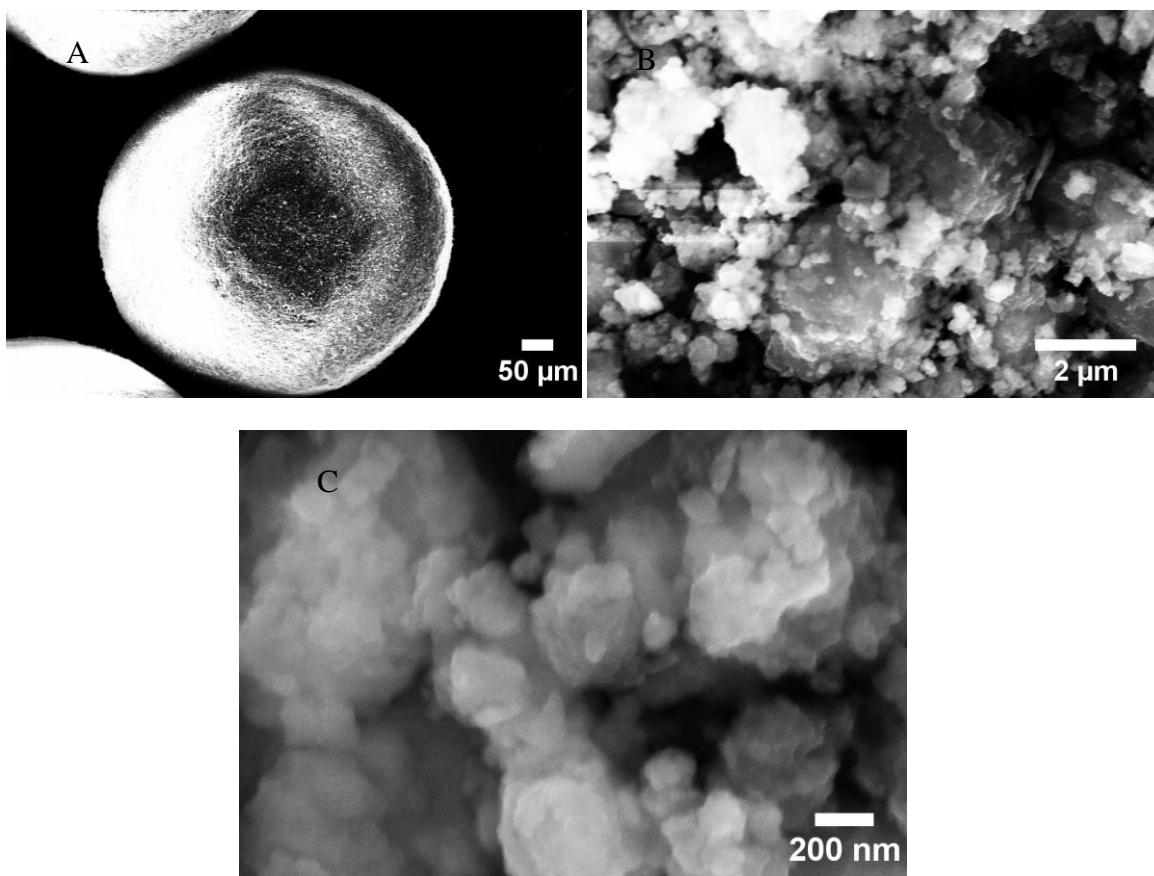
**Taulukko 8:** Pelletin Z10-04 koostumus ja alkuaineiden prosenttiosuudet.

O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
46,91	11,93	1,10	15,60	22,57	0,32	0,84	0,73

Taulukosta havaitaan, että pelletti koostuu pääosin alumiinista ja piistä. Happiatomit kiinnittävät alumiini- ja piiatomit zeoliitin tetraedrarakenteeseen. Natrium on lisätty rakenteeseen kationeiksi. Muiden aineiden määrä on hyvin pieni.

Pienen pelletin Z12-07 (Li-LSX) SEM-kuvat pinnasta ja pelletin sisältä on esitetty kuvassa 16. Kuvat 16A ja 16 B ovat suurennoksia pelletin ulkopinnasta. Ulkopinnalla havaittiin kaasunkuljetukseen käytettäviä reikiä. Kuvasta 16 C nähdään pelletin sisällä olevien zeoliittikiteiden järjestäytyminen. Keskimäärin pienen pelletin sisällä olevat zeoliittikiteet ovat kooltaan 140 nm.





**Kuva 16:** SEM-kuvat pienen Z12-07-pelletin pinnasta ja pinnassa olevien reikien sisällä olevista kiteistä. Kuvissa olevat viivat ovat mittakaavat.

Alkuaineanalyysistä selvisi, että pelletin rakenne koostuu hapestä, natriumista, magnesiumista, alumiinista, piistä, kaliumista ja kalsiumista. Alkuaineiden prosenttiosuudet on esitetty taulukossa 9.

**Taulukko 9:** Pelletin z12-07 koostumus ja alkuaineiden prosenttiosuudet.

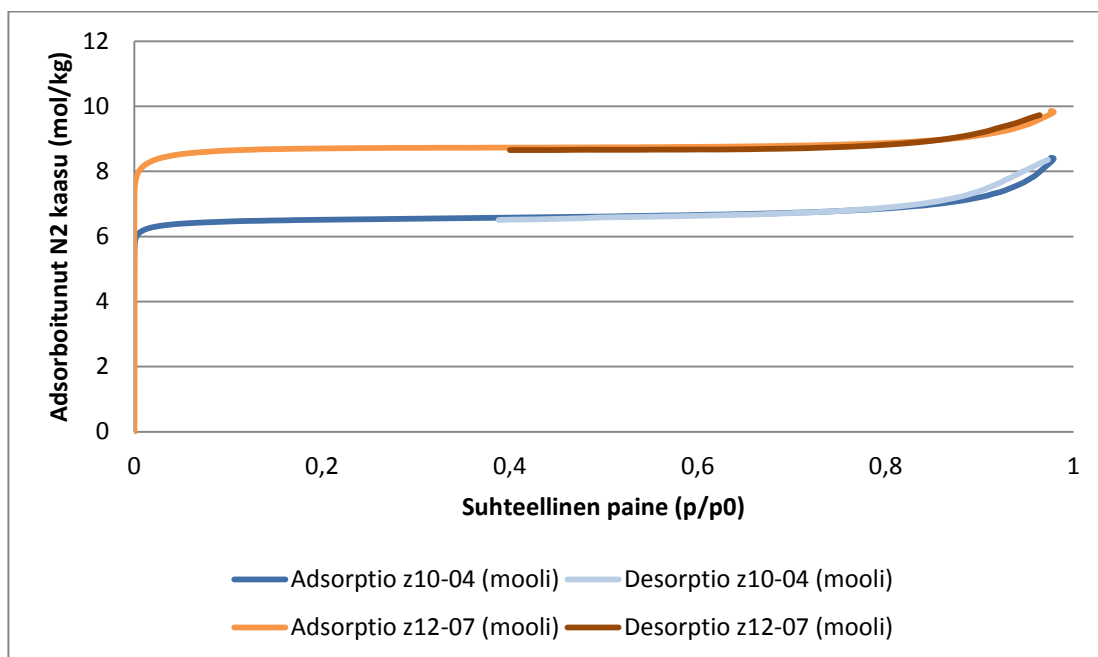
O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
54,20	0,30	0,43	19,98	23,95	0,48	0,43	0,23

Taulukosta havaitaan, että pelletti koostuu pääosin alumiinista ja piistä. Muiden aineiden määrä on hyvin pieni. Zeochem ilmoittaa, että rakenteessa on käytetty litiumia kationina. Kuitenkin litium on atomipainoltaan niin kevyt, ettei se näy EDS:n tuloksissa.

### 5.1.2 Kaasuadsorption mittaus

Kaasuadsorption mittauksessa selvitetään zeoliittipellettien adsorptiokapasiteetti ja ominaispinta-ala. Pellettien ominaispinta-alat ovat pienelle pelletille (z12-07) 662,2 m<sup>2</sup> ja isolle pelletille (z10-07) 488,9 m<sup>2</sup>. Ominaispinta-alojen erot johtuvat todennäköisesti käytettyjen lisäaineiden määrästä, minkä perusteella iso pelletti sisältää enemmän lisä-

aineita kuin pieni pelletti. Pellettien adsorptiokäyttäytymistä on havainnollistettu kuvassa 17.

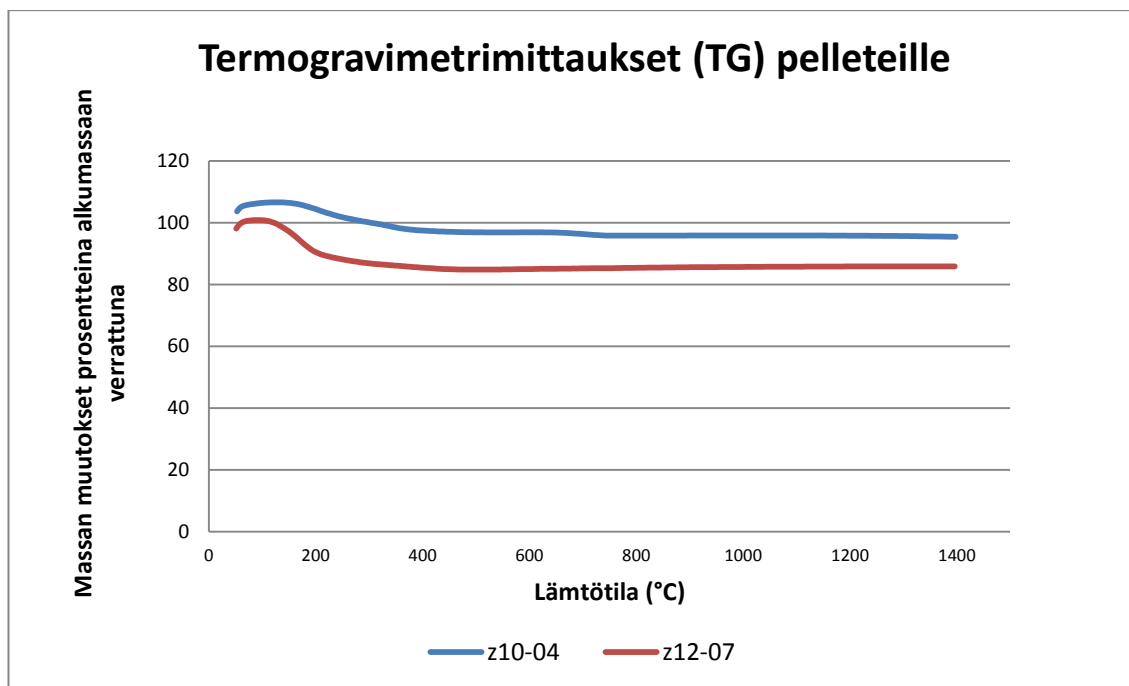


**Kuva 17:** Zeoliittipellettien adsorptiokäyttäytyminen mitattuna BET-laitteella. Adsorptiokäyttäytyminen isolle (z10-04) ja pienelle (z12-07) pelletille 77 Kelvinin lämpötilassa.

Kuvassa 17 on kuvattu typpikaasun adsorption määrä zeoliittipelleteille. Tulokset on esitetty adsorboituneen typpikaasun moolimääränä. Mittausten mukaan isoon (z10-04) pellettiin adsorboitui typpikaasua noin 9 mol/kg. Pieneen pellettiin adsorboituu typpikaasua noin 10 mol/kg. Tuloksia tukee kirjallisuudesta löydetty tutkimustulokset zeoliittien adsorptiokapasiteettiarvoista [69]. Adsorptiutilavuudet pelleteille ovat 180–230 cm<sup>3</sup>/kg välillä. Pellettien BET-käyrät ovat muodoltaan yhdenmukaiset. Käyrien muoto on BET-teorian mukaisesti tyypin 1 mukainen. Tämä tarkoittaa, että jauheiden sisäiset huokoskoot ovat hyvin yhtenevät ja huokoskoko on hyvin lähellä typpikaasun molekyylikokoa. BET-teorian tyypit on esitelty kuvassa 13. Desorptiomittausta ei tehty lähtöpaineeseen asti, mutta todennäköisesti käyrä jatkaisi samaa linjaa kuin adsorptiokäyrä.

### 5.1.3 Termogravimetrinen mittaus ja differentiaalinen termanalyysi

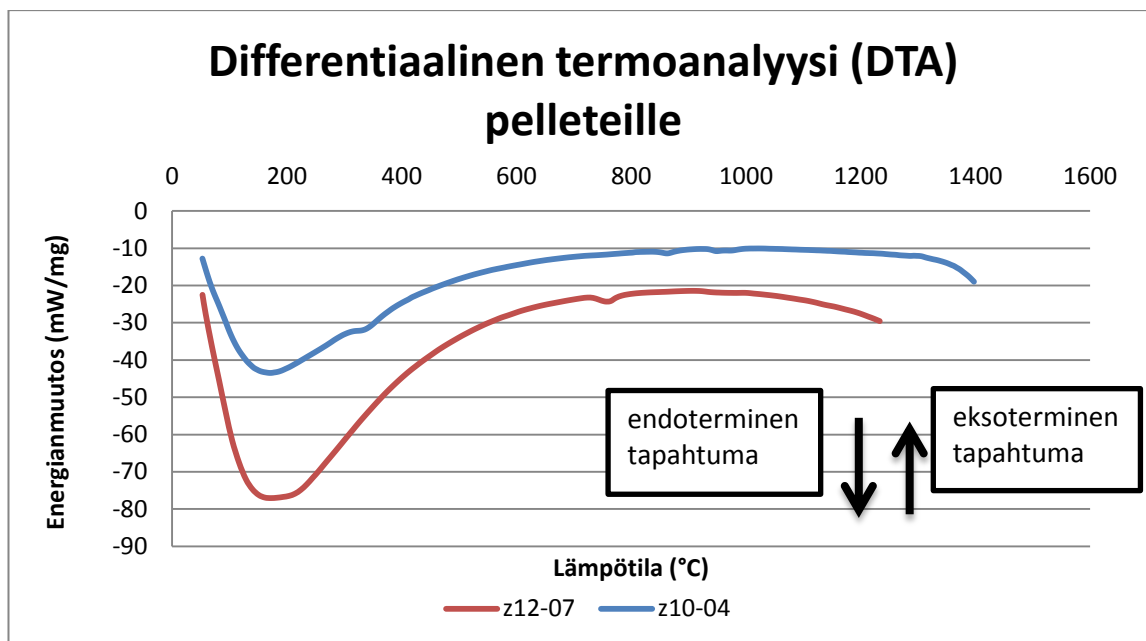
TG-mittauksien avulla selvitettiin massanmuutokset lämpötilan funktiona. Massanmuutokset lämpötilan funktiona on esitetty kuvassa 18.



**Kuva 18:** Termogravimetriset mittaukset zeoliittipelleteille z02-04 ja z12-07. Sininen käyrä on isolle pelletille ja punainen pienelle.

Kuvaajissa havaitaan massan nousevan korkeammalle kuin alkumassa. Tämä johtuu laitteen epätarkkuudesta ja pellettien leijumisesta näyteastiassa. Massanlasku havaitaan noin 150 °C kohdalla, mikä johtuu todennäköisesti pellettien kuivumisesta. Kuivuminen jatkuu noin 400 °C asti. Pieni nykämä nähdään ison pelletin käyrässä noin 600 °C kohdalla. Muuten ison pelletin massa säilyy stabiilina ja lopuksi pienenee hieman. Pienen pelletin (punainen käyrä) näyttäisi nousevan hieman lämpötilan kasvaessa. Pieni lämpötilan kasvu voi tarkoittaa adsorption tapahtumista pellettien ja ilman välillä.

Kuvassa 24 on esitetty DTA-mittauksen tulokset.

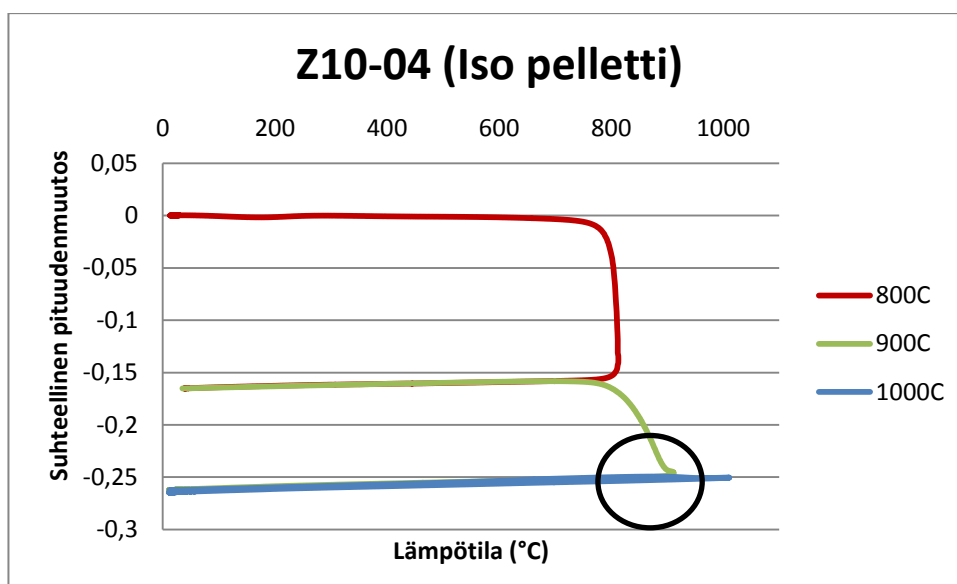


**Kuva 19:** DTA-mittauksiset pelleteille z10-04 ja z12-07.

DTA-mittauksesta löydettiin endotermisiä tapahtumia eli piikkejä, jotka ovat kuvassa 19 alaspäin. Endoterminen reaktio vapautti energiaa, mikä voi johtua esimerkiksi sulamisesta. Alun piikki, joka alkaa lämpötilasta 20 °C ja päättyy lämpötilaan 600 °C on pelleteissä tapahtuvaa kuivumista. Ison pelletin kohdalla nähdään myös pieni endoterminen piikki noin 300 °C kohdalla. Vain lyhyen aikaa energiat pysyvät stabiileina, sillä pienellä pelletillä havaitaan endoterminen piikki 750 °C alueella ja isolla pelletillä kaksi endotermistä piikkiä 850 °C ja 950 °C alueella. Nämä endotermiset piikit ovat todennäköisesti zeoliitissa tapahtuvaa kiderakenteen muutosta. Noin 1000 °C jälkeen alkaa seuraava endoterminen piikki, joka yhdistetään zeoliitin sulamiseen. DTA-mittauksessa näkyville reaktioille haetaan lisäselvitystä dilatometrimitausten ja XRD-mittausten avulla.

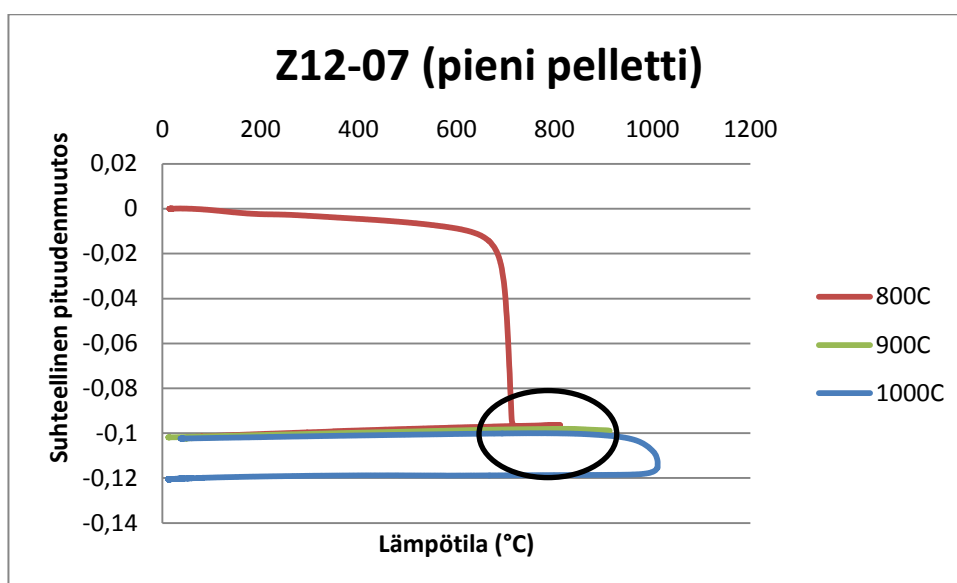
#### 5.1.4 Dilatometri

Dilatometrillä mitattiin puristetun kappaleen avulla zeoliittipellettien pituudenmuutos lämpötilan funktiona. Dilatometrissä saatu data on koottu kuviin 20 ja 21. Dilatometria jot tehtiin syklisesti aloittaen lämpötilasta 800 °C, jonka jälkeen näyte jäähdytettiin ja nostettiin 900 °C ja viimeisenä jäähdytyksen jälkeen 1000 °C. Dilatometritulokset ovat kuvaajissa liitetty aina toistensa perään, jotta voidaan havainnollistaa samalla myös kokonaispituudenmuutosta



**Kuva 20:** Zeoliittipellettien suhteelliset pituudenmuutokset lämpötilan funktiona dilato-metrillä mitattuna.

Suurelle pelletille (Z10-04) havaittiin dilatometrikäyrässä hidastuva pituudenmuutos 900 °C alueella. Sintraantuminen hidastuu, joka todennäköisesti tarkoittaa kidemuutosta rakenteessa. Kokonaisuudessaan suhteellinen pituudenmuutos isolle pelletille on -0,26.

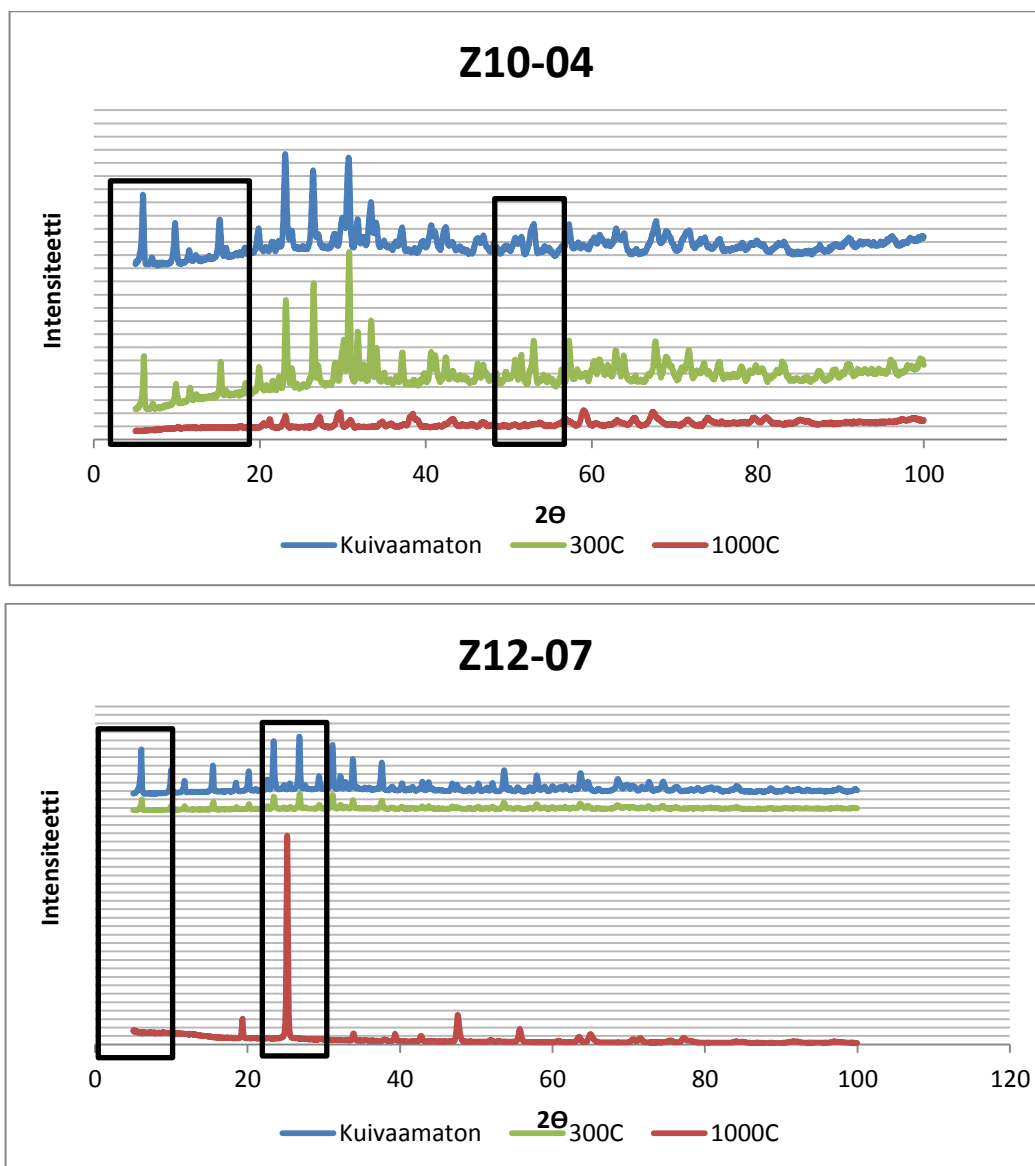


**Kuva 21:** Zeoliittipellettien suhteelliset pituudenmuutokset lämpötilan funktiona dilato-metrillä mitattuna.

Suurelle pelletille (Z12-07) havaitaan dilatometrikäyrässä pituudenmuutoksen hidastuvan 700 °C alueella. Sintraantuminen hidastuu, joka todennäköisesti tarkoittaa kidemuutosta rakenteessa. Pituudenmuutos nopeutuu jälleen 1000 °C jälkeen. Kokonaisuudessaan suhteellinen pituudenmuutos pienelle pelletille on -0,12.

### 5.1.5 Röntgendiffraktio

Röntgendiffraktiomittauksilla havaittiin kiderakenteiden muutoksia zeoliittipellettien lämpökäsittelyiden aikaansaamana. XRD-mittauksissa mitattiin molemmat zeoliittipelletit. Zeoliittipellettinäytteet olivat kuivaamaton jauhe, 300 °C kuivattu jauhe ja 1000 °C poltettu jauhe. Tavoitteena oli selvittää tapahtuuko kiderakenteen muutosta 300–1000 °C, kuten DTA ja dilatometritulokset osoittivat. Huomattiin, että zeoliittipelleteissä ei tapahdu kiderakenteen muutoksia ennen 300 °C:tta. Pelleteissä, jotka kuivattiin 1000 °C, tapahtui värinmuutos vaaleasta kuparinruskeaksi. Tarkemmat röntgendiffraktiotulokset löytyvät liitteestä 1. Kuvassa 22 on esitettyä XRD-piikit zeoliittipelleteille.



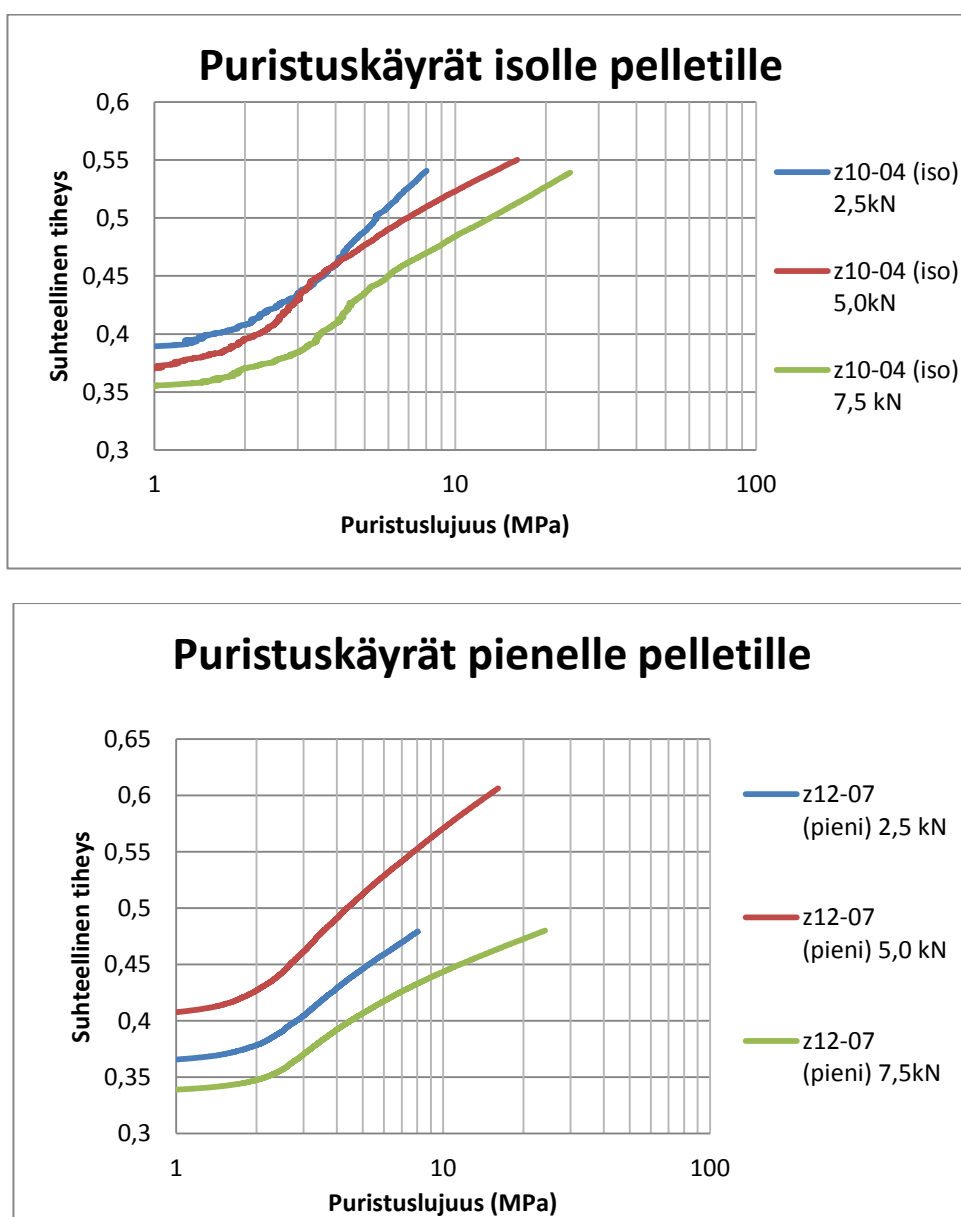
*Kuva 22: XRD-piikit pelleteille z10-04 ja z12-07.*

Röntgenpiikeistä havaitaan piikkien katoaminen, joka tarkoittaa kiderakenteen muutosta. Mustien suorakulmioiden avulla on havainnollistettu paikkoja, jossa intensiteetti-piikit katoavat. Lämpökäsittelemättömän ja 300 °C lämpökäsitellyn pelletin piikeissä ei

havaita eroja. Erot havaitaan verrattaessa lämpökäsittämätöntä ja 300 °C lämpökäsiteltyä näytettä 1000 °C lämpökäsiteltyyn näytteeseen.

### 5.1.6 Zeoliittipellettien puristuslujuudet

Puristamalla zeoliittipellettejä selvitettiin puristuslujuudet. Kulmakertoimien muutoksista voitiin havaita muutoksia pelletin rakenteessa. Granulien puristuksessa tiedetään olevan neljä eri vaihetta; ensimmäisenä granulat järjestäytyvät, toisessa granulat alkavat hajoamaan ja tyhjä tila granulien välillä pyrkii täyttymään, kolmannessa tapahtuu uudelleen järjestäytymistä ja neljännessä jauheet ovat pakkautuneet eikä tyhjää tilaa on vain vähän jäljellä. [70] Kulmakertoimien muutoksia havaittiin kuvan 23 käyrissä.



*Kuva 23: Puristuskäyrät pelleteille z10-04 ja z12-07.*

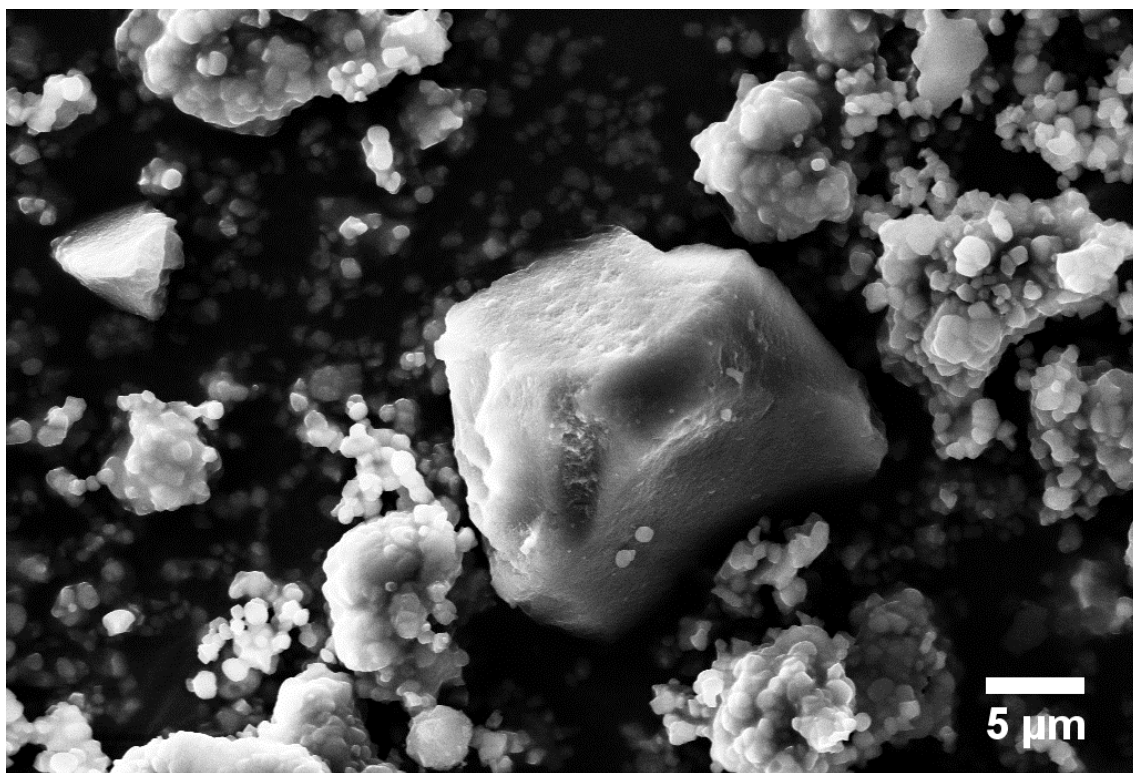
Tasainen kohta mittauksen alussa on ns. ensimmäinen järjestäytymisvaihe, jonka jälkeen kulmakerroin nousee nopeasti, jolloin partikkelit alkavat hajota ja täyttää tyhjää tilaa. Kulmakertoimien muutoksista selvitettiin granulien murtolujuus. Murtolujuus isolle pelletille oli noin 4 MPa ja pienelle pelletille 3 MPa. Pienet epäjatkuvuuskohdat voivat olla pellettien luhistumisesta aiheutuvaa muutosta, jonka jälkeen kappale alkaa pakkautua ja järjestäytyä. Puristamalla zeoliittipellettejä selvitettiin puristuslujuudet.

## 5.2 Zeoliittijauheiden karakterisointi

Luvussa 5.2 analysoidaan zeoliittijauheiden karakterisoinnin tuloksia. Kaaviokuvasta 17 nähdään karakterisointien eteneminen.

### 5.2.1 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi

SEM-kuvat zeoliittijauheista selvitettiin zeoliittikiteiden partikkelikoko, -muoto ja jauheen sisäisten kiteiden kokoero. SEM-kuva Zeoflair 110 (F110) jauheesta on kuvassa 24.



*Kuva 24: SEM-kuva zeoliittijauhe Zeoflair 110 jauheesta.*

SEM-kuvasta havaitaan, että kiteiden muoto on ennemminkin lohkaremaista kuin pyöreää. Jauheen zeoliittikiteiden välillä havaitaan olevan suuria kokoeroja. Zeoliittijauheita ei kuivattu, ennen SEM-näytteiden tekoa, mikä havaitaan kiteiden flokkaantumisenä toisiinsa. Partikkelikoko jauheessa F110 vaihtelee mikrometrin ja useiden mikrometrien välillä.



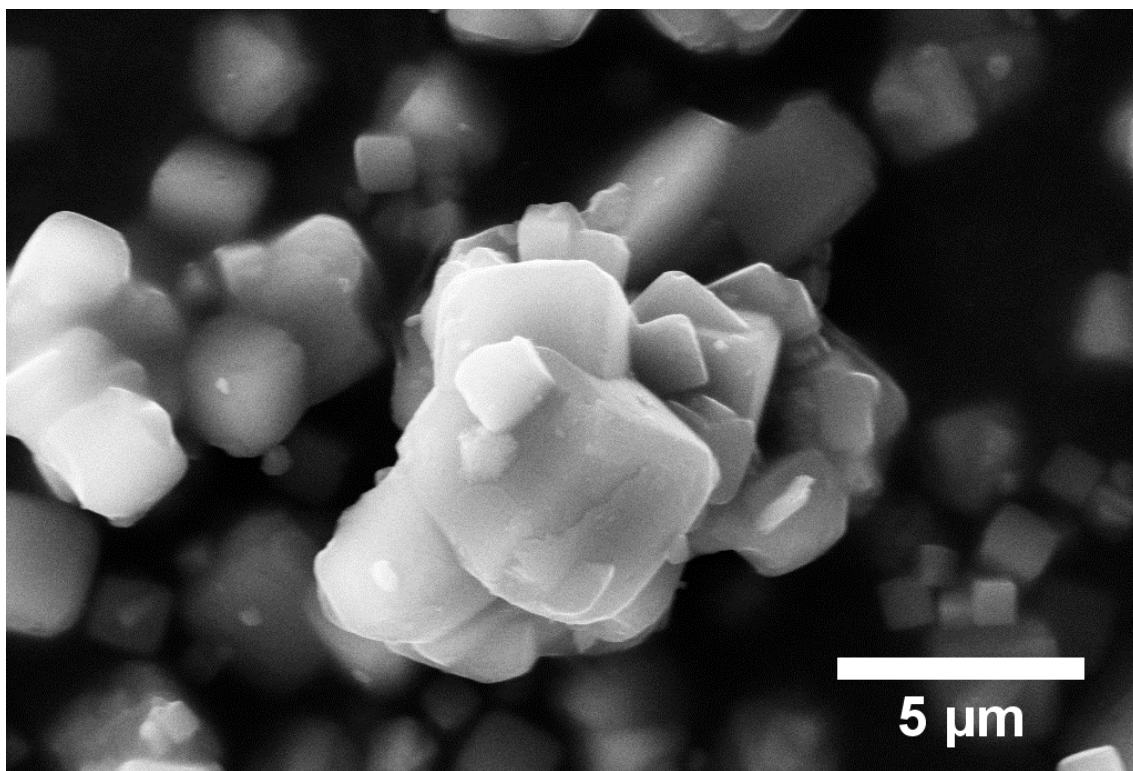
Alkuaineanalyysistä selvisi, että jauhe koostuu hapesta, natriumista, alumiinista ja piistä. Alkuaineiden prosenttiosuudet on esitetty taulukossa 10.

**Taulukko 10:** Zeoliittijauheen Zeoflair 110 koostumus ja alkuaineiden prosenttiosuudet.

O	Na	Al	Si
54,38	1,13	0,06	44,44

Taulukosta havaitaan, että jauhe koostuu pääosin hapesta ja piistä. Happiatomit kiinnittävät piin atomit zeoliitin tetraedrirakenteeseen. Natrium on lisätty rakenteeseen katio-neiksi. Muiden aineiden määrä on hyvin pieni.

SEM-kuva Zeoflair 1000 (F1000) jauheesta on esitetty kuvassa 25.



**Kuva 25:** SEM-kuva zeoliittijauheesta Zeoflair 1000.

SEM-kuvasta havaitaan, että kiteiden muoto on hyvin kuutiomainen. Jauheen zeoliittikiteiden välillä ei havaita niin suurta eroa kuin jauhe F110 kohdalla. Zeoliittijauheita ei kuivattu, ennen SEM-näytteiden valmistusta, mikä havaitaan kiteiden flokkaantumisenä toisiinsa. Partikkelikoko jauheessa F1000 on pienempi kuin 4 µm.

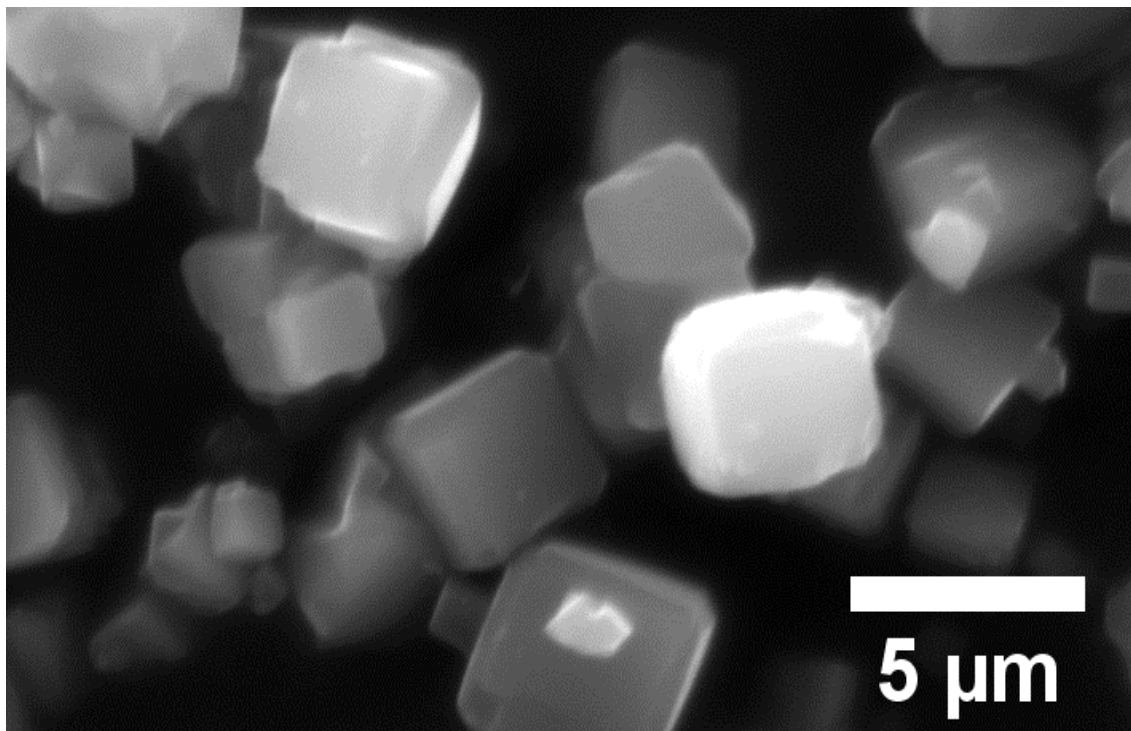
Alkuaineanalyysistä selvisi, että jauhe koostuu hapesta, natriumista, alumiinista, piistä ja kaliumista. Alkuaineiden prosenttiosuudet on esitetty taulukossa 11.

**Taulukko 11:** Zeoliittijauheen Zeoflair 1000 koostumus ja alkuaineiden prosenttiosuudet.

O	Na	Al	Si	K
56,45	11,23	14,88	16,88	0,55

Taulukosta havaitaan, että jauhe koostuu pääosin hapestä ja piistä. Happiatomit kiinnittävät piin atomit zeoliitin tetraedrirakenteeseen. Natrium on lisätty rakenteeseen katio-neiksi. Natriumin määrä on huomattavan suuri. Kaliumin määrä on hyvin pieni.

SEM-kuva Sigma Aldrichin Zeolite-jauheesta on kuvassa 26.



**Kuva 26:** Zeolite SA:n SEM-kuvasta havaitaan hyvin yhtäläinen kidekoko ja kiteiden kuutiomaisuus.

SEM-kuvasta havaitaan, että kiteiden muoto on hyvin kuutiomainen. Ilmeisesti muodolla on jokin yhtäläisyys zeoliitin hydrofiilisyyteen, sillä hydrofiilinen Zeoflair 1000 jauhe on kidemuodoltaan samanlaista. Jauheen zeoliittikiteiden välinen kokoero on hyvin pieni eikä kiteiden flonkkaantumista havaita yhtä paljon kuin muilla jauheilla. Partikkelikoko jauheessa F1000 on pienempi kuin 4 µm.

Alkuaineanalyysistä selvisi, että jauhe koostuu hapestä, natriumista, alumiinista, piistä ja kaliumista. Alkuaineiden prosenttiosuudet on esitetty taulukossa 12.

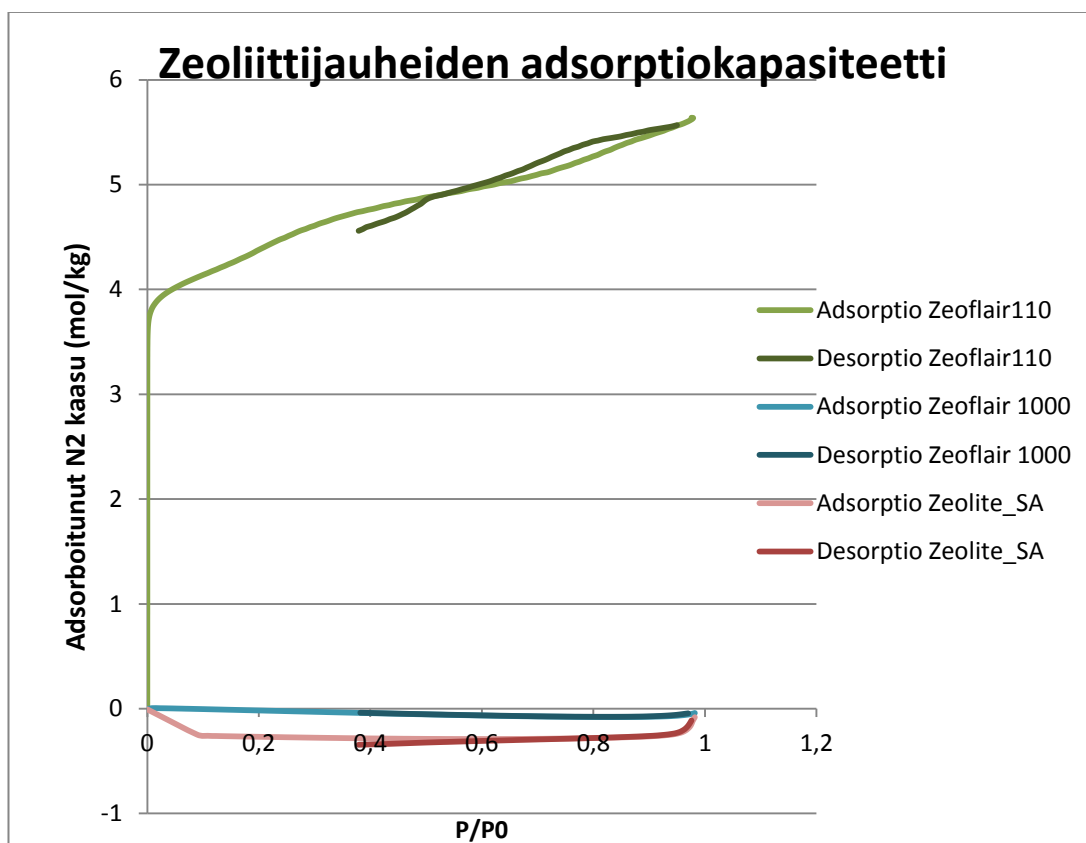
**Taulukko 12:** Zeoliittijauheen Zeolite\_SA koostumus ja alkuaineiden prosenttiosuudet.

Na	Al	Si
17,05	55,62	47,44

Taulukosta havaitaan, että jauhe koostuu pääosin alumiinista ja piistä. Happiatomit kiinnittävät piin atomit zeoliitin tetraedrarakenteeseen. Natrium on lisätty rakenteeseen kationeiksi. Natriumin määrä on huomattavan suuri.

## 5.2.2 Kaasunadsorptiomittaus

BET-analyysin avulla selvitettiin zeoliittijauheiden ominaispinta-ala ja adsorptiokäyttäytyminen. Jauheille tehtyt BET-analyysit onnistuivat vain Zeoflair 110-jauheelle typrikaasua käyttäen. Muiden zeoliittijauheiden kohdalla tuloksia ei saatu. Zeoliittijauheen Zeoflair 110 adsorptiokäyttäytymistä typrikaasussa on havainnollistettu kuvassa 27, missä adsorboituneen typrikaasun määrä on esitetty suhteellisen paineen funktiona.



**Kuva 27:** Zeoliittijauhe Zeoflair 110, Zeoflair 1000 ja Zeolite SA:n adsorptiokäyttäytyminen typrikaasussa.

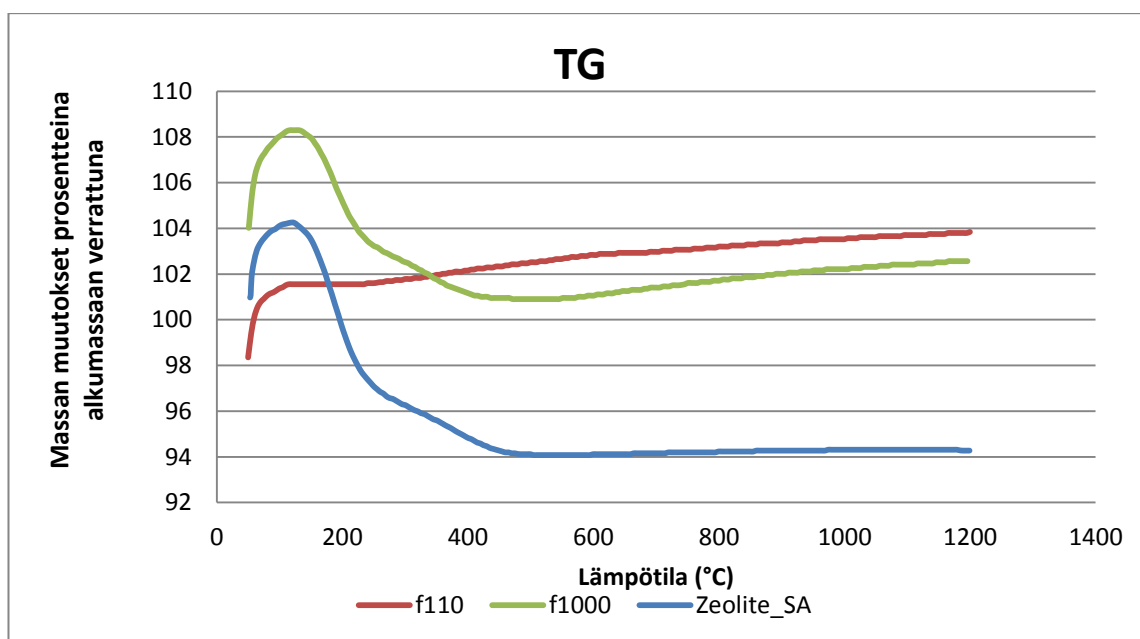
Zeoliittijauhe Zeoflair 110 käyttäytyy lineaarisesti paineen kasvaessa. Käyttäytymistä kuvastaa BET-teorian tyyppi 1, joka tarkoittaa, että huokoskoko jauheessa on hyvin lähellä adsorboitavan kaasun molekyylikokoa. Zeoliittijauhe Zeoflair110:n huokoskoko on siis hyvin lähellä typen molekyylikokoa. Näytteen pintaa on todennäköisesti adsor-

boitunut vain yksi kerros molekyylejä. [29] Ominaispinta-alaksi zeoliittijauheelle saatiin  $333,3 \text{ m}^2/\text{g}$ . Typen adsorptio on luokkaa 4-6 mol/kg.

Muita zeoliittijauheita ei voitu mitata tai tuloksena saatiin negatiiviset arvot. Olettavasti syy on se, että zeoliitti 4A (LTA rakenne) ei voida mitata 77 K:ssä tyypellä hitaan diffuusion vuoksi. Tämä johtuu käytännössä siitä, että diffuusionopeus on liian pieni, jos käytetään adsorptiokaasuna typpeä ja lämpötilana 77 K:ä. Ongelma voitaisiin ratkaista käyttämällä toisenlaista kaasua tai tekemällä adsorptionmittaukset korkeammassa lämpötilassa Adsorptiokäyttätymistä ja -kapasiteettia typen kanssa pitäisi mitata zeoliittijauheille Zeoflair 1000 ja Zeolite SA jollain muulla mittaumenetelmällä. [71]

### 5.2.3 Termogravimetrinen mittaus ja differentiaalinen termodynaaminen analyysi

TG-mittauksien avulla selvitettiin massanmuutokset zeoliittijauheissa lämpötilan funktiona. Massanmuutokset lämpötilan funktiona on esitetty kuvassa 28.

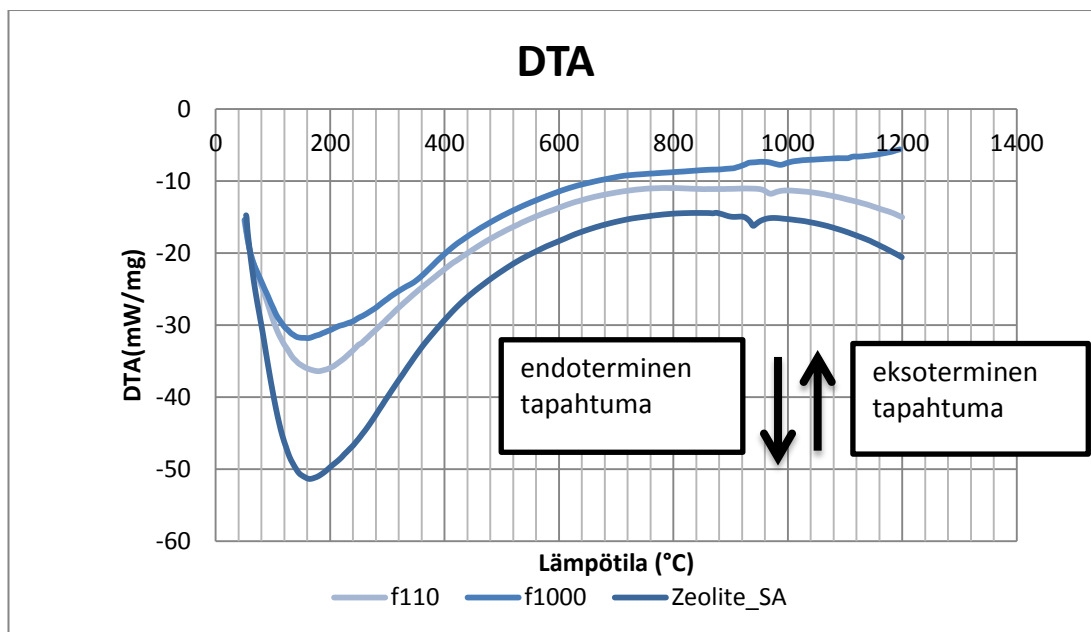


**Kuva 28:** Termogravimittaukset zeoliittijauheille f110, f1000 ja Zeolite SA.

Kuvasta 28 havaittiin, että jauheen f110 käyttäytyminen erosi huomattavasti jauheiden f1000 ja Zeolite\_SA käyttäytymisestä. Kuvaajassa havaittiin mittauksen alussa massan nousevan näytteillä f1000 ja Zeolite\_SA korkeammalle kuin alkumassa. Tämä johtui todennäköisesti laitteen epätarkkuudesta ja pellettien leijumisesta näyteastiassa. Massa lähtee pian tämän jälkeen laskemaan, mikä oli todennäköisesti seurausta jauheen kuivumisesta. Kuivuminen jatkuu noin 400 °C asti jauheilla f1000 ja Zeolite\_SA. Pieni nykämä nähtiin jauheella Zeolite\_SA 300 °C alueella. Zeoliittijauheen Zeolite\_SA:n massa nousi hitaasti ja zeoliittijauheen f1000:n massa nousi selkeämmin. Massan nousu johtuu materiaalin pintaan tapahtuvasta adsorptiosta. Lämpötilan noustessa zeoliittijau-

he f100:n käyttäytyminen eroaa suuresti. Käyrän massa nousee jatkuvasti lämpötilan noustessa ja havaitaan vain hyvin pientä kuivumista. Tämä tarkoittaa, että jauhe f110 ei ole imenyt kosteutta itseensä vaan alkaa heti adsorboimaan rakenteeseen ilmassa olevia kaasuja.

Kuvassa 29 on esitetty DTA-mittauksen tulokset zeoliittijauheille.



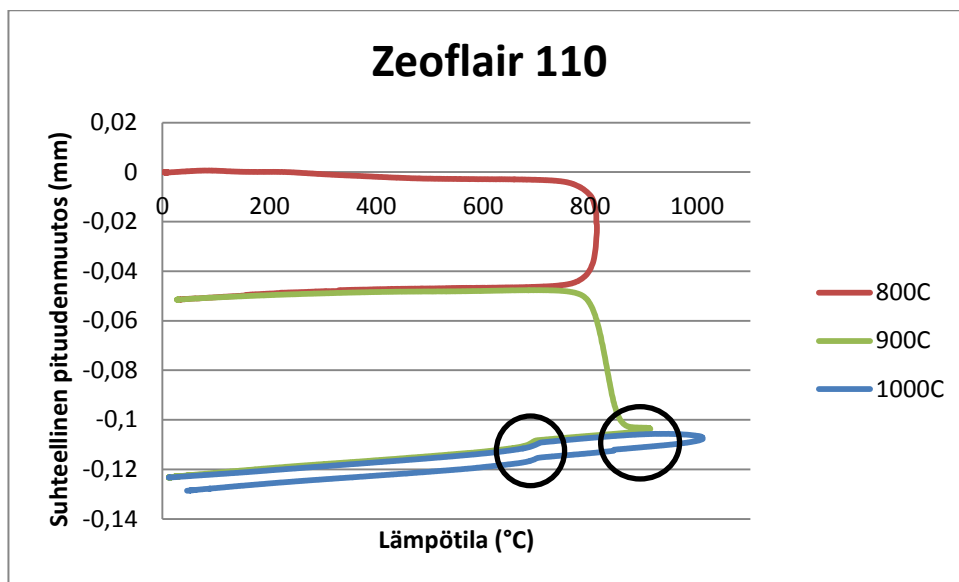
**Kuva 29:** Energianmuutokset zeoliittijauheille lämpötilan funktiona. Kaikilla jauheilla huomataan alussa suuri endoterminen energianmuutos ja myöhemmin käyrällä tapahtuvia pieniä energianmuutoksia ennen 1000 °C.

DTA-mittauksesta nähdään endoterminen tapahtumia eli piikkejä, jotka ovat kuvassa 29 alaspäin. Endoterminen reaktio vapauttaa energiaa, mikä voi johtua esimerkiksi sulamisesta. Alun piikki, joka alkaa lämpötilasta 20 °C ja päättyy lämpötilaan 600 °C jauheissa tapahtuvaa kuivumista. F1000 kohdalla nähdään myös pieni endoterminen piikki noin 300 °C kohdalla. Vain lyhyen aikaa energiat pysyvät stabiileina, sillä jokaisella jauheella havaitaan vähintään yksi endoterminen piikki 900–1000 °C alueella. Tällä lämpötila-alueella nähdään kaksi endoterminen piikkiä jauheilla f1000 ja Zeolite\_SA. Nämä endoterminen piikit ovat todennäköisesti zeoliitissa tapahtuvaa kiderakenteen muutosta. Noin 1100 °C jälkeen alkaa seuraava endoterminen piikki jauheille Zeolite\_SA ja F110, joka yhdistetään zeoliitin sulamiseen. Saavuttaessa lämpötilaan 1200 °C jauhe f1000 ei ole vielä alkanut sulamaan. DTA-mittauksessa näkyville reaktioille etsitään lisäselvitystä dilatometrimittausten ja XRD-mittausten avulla.

## 5.2.4 Dilatometri

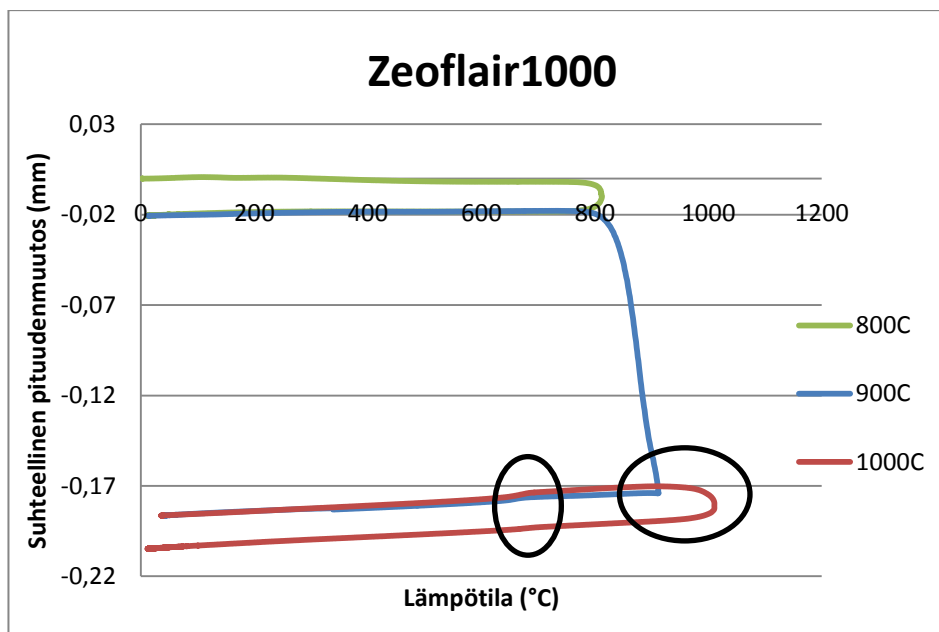
Dilatometrillä mitattiin puristetun kappaleen avulla zeoliittijauheiden pituudenmuutos lämpötilan funktiona. Dilatometrissä saatu data on koottu kuviin 30, 31 ja 32. Dilato-

metriajot tehtiin syklisesti aloittaen lämpötilasta 800 °C, jonka jälkeen näyte jäähdytettiin ja nostettiin 900 °C ja viimeisenä jäähdytyksen jälkeen 1000 °C. Dilatometritulokset ovat kuvaajissa liitetty aina toistensa perään, jotta voidaan havainnollistaa samalla myös kokonaispituudenmuutosta



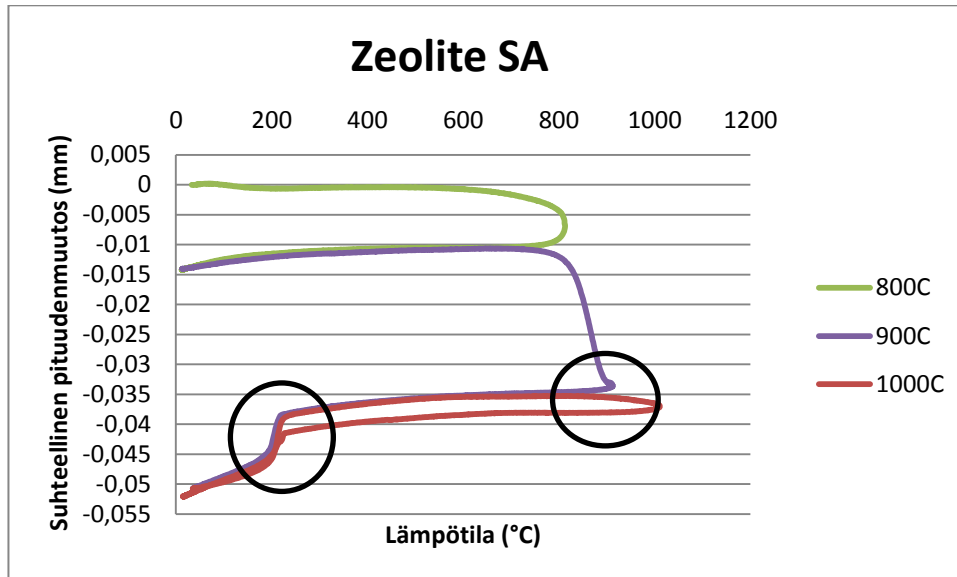
**Kuva 30:** Zeoliittijauheen Zeoflair 110 suhteelliset pituudenmuutokset lämpötilan funktiona dilatometrillä mitattuna.

Zeoliittijauheen Zeoflair 110 havaittiin dilatometrikäyrässä hidastuva pituudenmuutos 900 °C alueella. Sintraantuminen hidastuu, joka todennäköisesti tarkoittaa kidemuutosta rakenteessa. Huomiota herättää myös muutos käyrässä noin 700 °C:een kohdalla. Jonkinlaista reversiibeliä muutosta tapahtuu kiderakenteessa, sillä näemme saman muutoksen myös uudessa korkeamman lämpötilan syklissä. Kokonaisuudessaan suhteellinen pituudenmuutos oli -0,13.



**Kuva 31:** Zeoliittijauheen Zeoflair 1000 suhteelliset pituudenmuutokset lämpötilan funktiona dilatometrillä mitattuna.

Zeoliittijauheen Zeoflair 1000 havaittiin dilatometrikäyrässä hidastuva pituudenmuutos 900 °C alueella. Sintraantuminen hidastuu, joka todennäköisesti tarkoittaa kidemuutosta rakenteessa. Kokonaisuudessaan suhteellinen pituudenmuutos oli -0,20.



**Kuva 32:** Zeoliittijauheen Zeolite\_SA:n suhteelliset pituudenmuutokset lämpötilan funktiona dilatometrillä mitattuna.

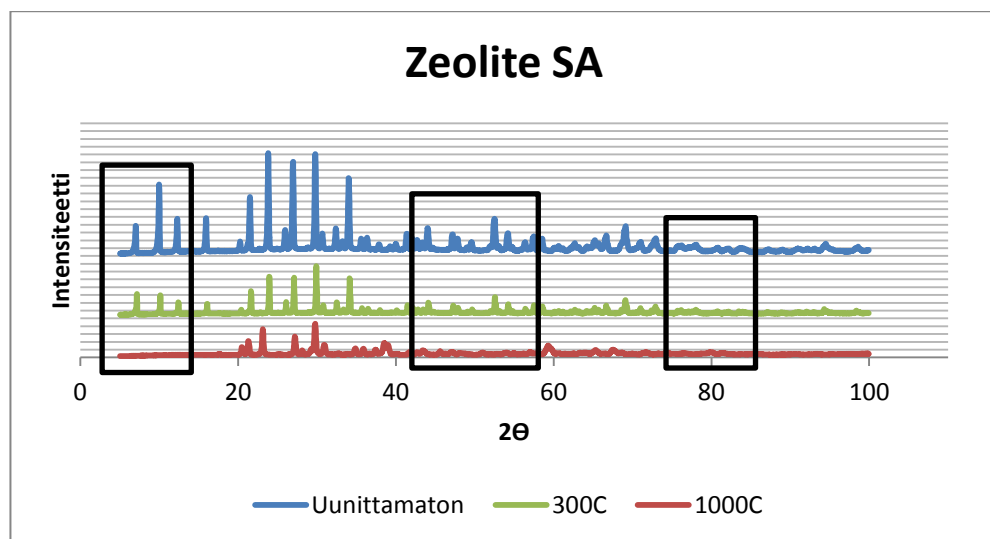
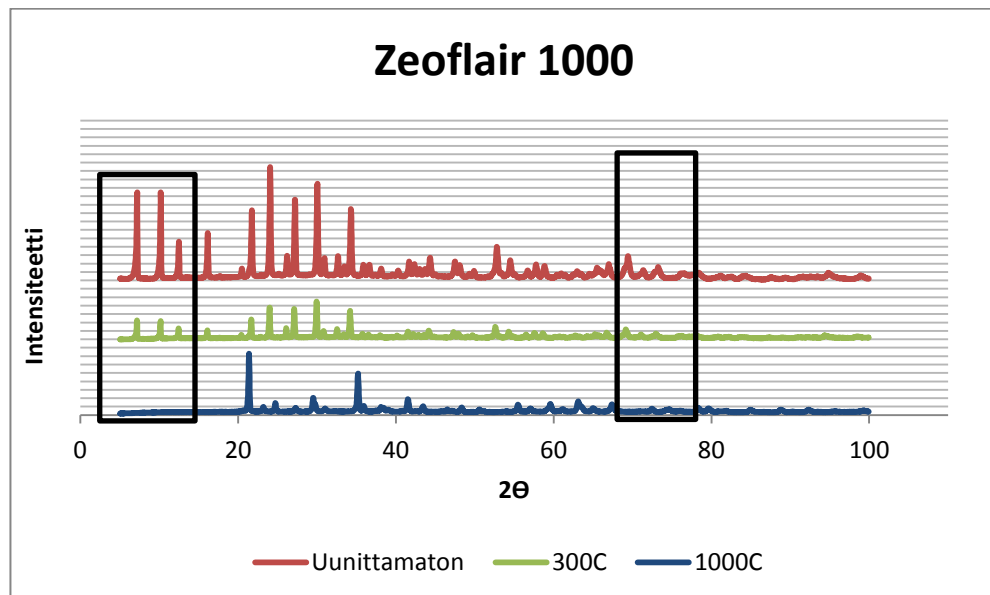
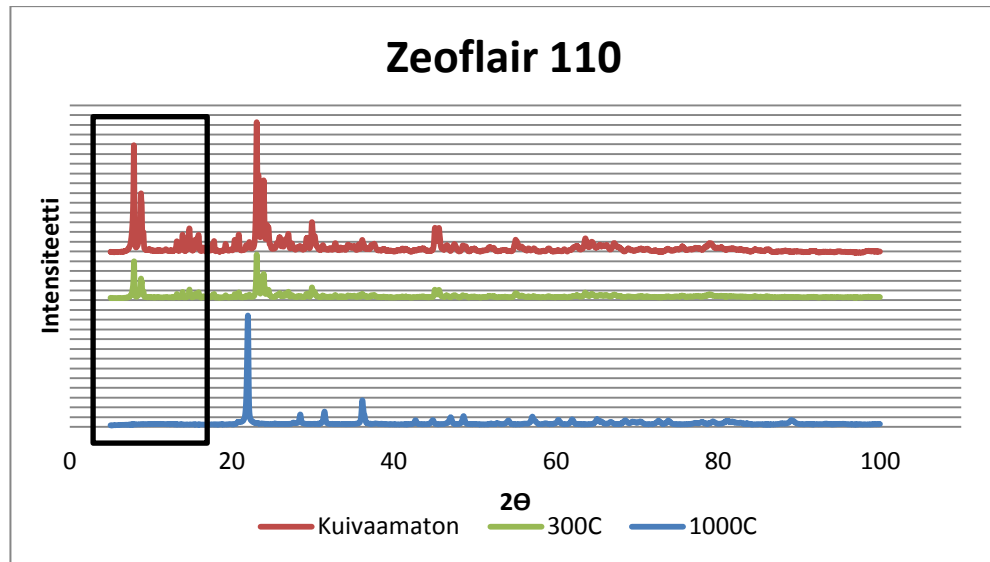
Zeoliittijauheella Zeolite\_SA havaittiin dilatometrikäyrässä hidastuva pituudenmuutos 900 °C alueella. Sintraantuminen hidastuu, joka todennäköisesti tarkoittaa kidemuutosta rakenteessa. Huomiota herättää myös muutos käyrässä noin 250 °C:een kohdalla. Jonkinlaista reversiibeliä muutosta tapahtuu kiderakenteessa, sillä näemme saman muutok-

sen myös uudessa korkeamman lämpötilan syklissä. Kokonaisuudessaan suhteellinen pituudenmuutos oli -0,052.

### 5.2.5 Röntgendiffraktion mittaus

Röntgendiffraktiomittauksilla havaittiin kiderakenteiden muutoksia zeoliittijauheiden lämpökäsittelyissä. XRD-mittauksessa mitattiin kaikille zeoliittijauheille. Zeoliittijauhenäytteet olivat kuivaamaton jauhe, 300 °C kuivattu jauhe ja 1000 °C poltetu jauhe. Tavoitteena oli selvittää tapahtuuko kiderakenteen muutosta 300-1000 °C, kuten DTA- ja dilatometritulokset osoittivat. Huomattiin, että zeoliittijauheissa eivät tapahdu kiderakenteen muutoksia ennen 300 °C:ta. Tarkemmat röntgendiffraktiotulokset löytyvät liitteestä 1. Kuvassa 33 on esitetty röntgenpiikit zeoliittijauheille.



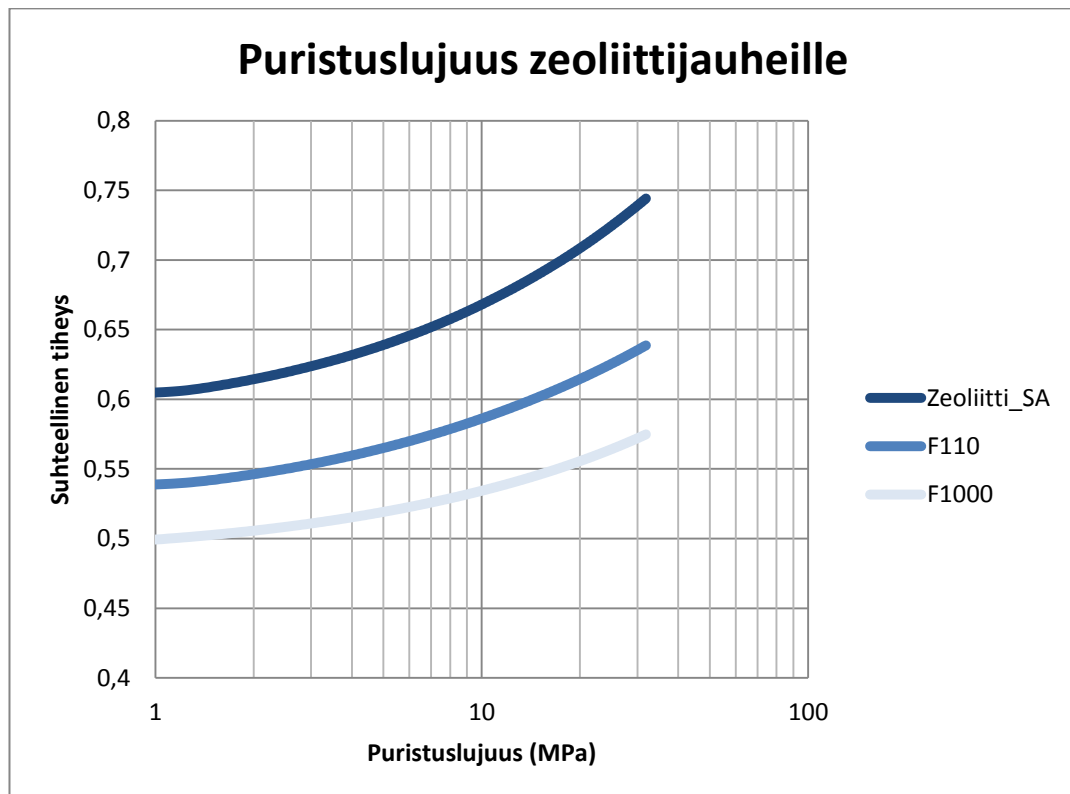


*Kuva 33: XRD-piikit jauheille F110, F1000 ja Zeolite SA.*

Röntgenpiikeistä havaitaan piikkien katoaminen, joka tarkoittaa kiderakenteen muutosta. Lämpökäsittelmättömän ja 300 °C lämpökäsitellyn pelletin piikeissä ei havaita eroja. Erot havaitaan verrattaessa muita näytteitä 1000 °C lämpökäsiteltyyn näytteeseen. Mustien suorakulmioiden avulla on havainnollistettu paikkoja, jossa intensiteettiapiikit katoavat.

### 5.2.6 Zeoliittijauheiden puristuslujuus

Puristamalla zeoliittijauheita selvitettiin jauheiden puristuslujuudet. Kuvassa 34 on esitettyä zeoliittijauheiden puristuskäyrät.

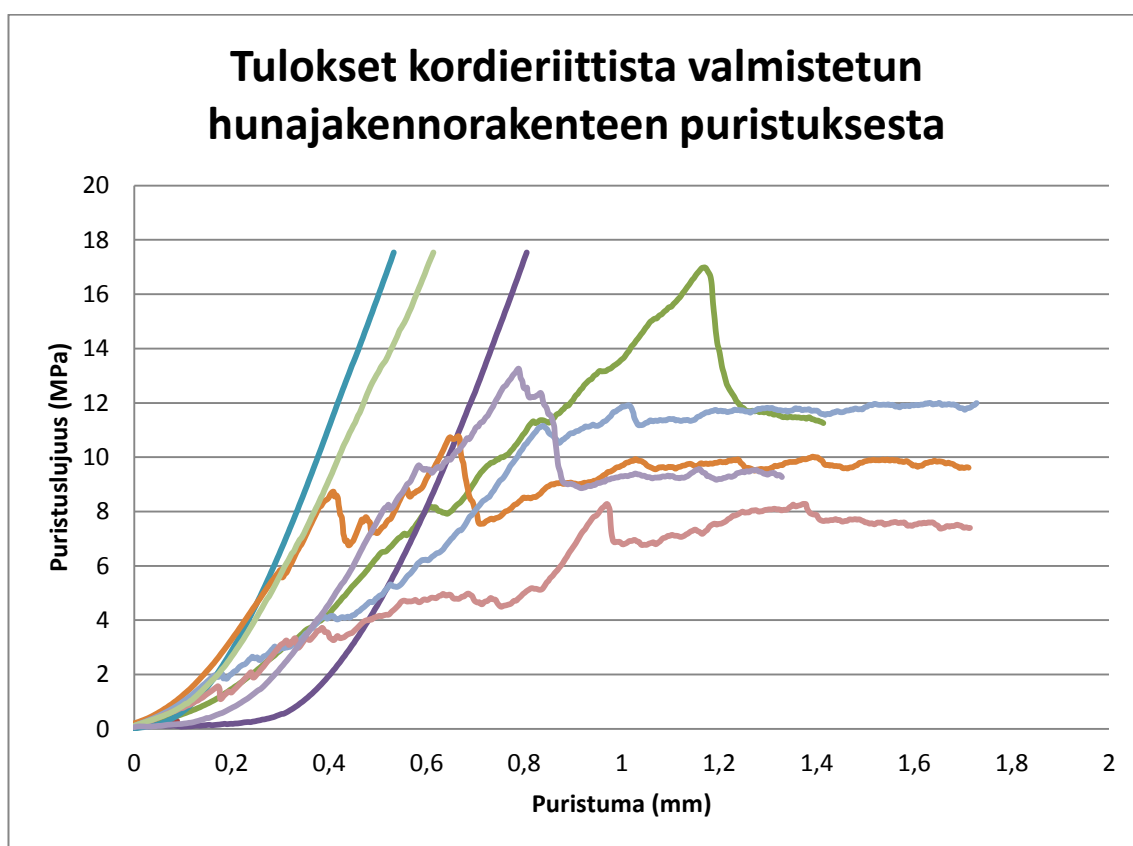


**Kuva 34:** Zeoliittijauheiden puristuskäyrät.

Puristuskäyrissä havaitaan yhtäläisyyksiä zeoliittipellettien yhteydessä esitettyihin tuloksiin. Havaitaan samat käyrän muutokset ja jaksot. Aluksi suhteellinen tiheys kasvaa tasaisesti, minkä yhteydessä uudelleenjärjestäytyminen tapahtuu. Suurin kulmakertoimen muutos on 7 MPa alueella. Käyrissä nähdään kolmas vaihe, jossa tapahtuu jauheiden uudelleenjärjestäytyminen ja pakkaantuminen. Puristetun kappaleen rakenne sisäosassa voi olla hyvinkin tiivis.

### 5.3 Puristuslujuuden mittaus kordieriitista valmistetulle hunajakennolle

Coorstekilta tilattujen kordieriittirakenteiden puristuslujuutta testattiin mittaamalla kymmenen rinnakkaisnäytettä kordieriittirakennenäytteille. Tuloksista havaittiin, että kappaleiden leikkauksessa syntyneet säröt ja halkeamat vaikuttavat suuresti kordieriittirakenteen lujuuteen. Säröjä tai halkeamia sisältävät kordieriittikappaleet kestivät pienimmillään 2 MPa puristusjännityksen, kunnes rakenne jo hajosi. Kappaleet, joissa leikkauksessa ei syntynyt minkäänlaisia säröjä, kestivät noin 18 MPa puristusjännityksen, eikä kappaleessa tapahtunut minkäänlaista hajoamista. Kuvassa 35 on kordieriitin puristuksesta kerätty data.



**Kuva 35:** Hunajakennorakenteen puristuskäyrät. Kuvassa on esitetty kymmenen rinnakkaisnäytteen puristuskäyrät.

Kappaleet hajosivat hitaasti leviämällä reunoista eikä täyttä jännityksen katoamista havaittu. Nämä tulokset kuvastavat myös pinnoitettujen adsorptiomoduulien puristuslujuutta

### 5.4 Zeoliittien karakterisointitulokset

Taulukkoon 13 on koottu zeoliittimateriaaleille tehty karakterisoinnit ja sisältää kappaleen 6 kootut tulokset

*Taulukko 13: Zeoliittien karakterisoinnin tulokset*

Karakterisointi- menetelmä	Zeoflair 110	Zeoflair 1000	Zeolite SA	pelletti iso Z10-04	pelletti pie- ni Z12-07
SEM	lohkare- mainen flokkaantu- nut	kuution- mallinen	kuuti- onmal- linen	reikiä pinnal- la	reikiä pin- nalla
partikkelikoko/ kidekoko	2-10 µm	<4 µm	4 µm	70 nm	140 nm
EDS	O, Na, Al, Si	O, Na, Al, Si, K	Na, Al, Si	O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe	O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe
BET, adsorptiokapasiteetti (mol/kg)	5,5			9	10
BET, ominaispinta-ala (m <sup>2</sup> /kg)	333,3			488,9	662,2
TG	adsorptio	adsorptio	ei adsorptiota	ei adsorptiota	adsorptio
DTA, (Reaktioiden lkm, tyyppi ja lämpötilat)	2 endo, 200 °C 1000 °C	3 endo, 200 °C 900 °C 1000 °C	2 endo, 200 °C 950 °C	4 endo, 200 °C 375 °C 850 °C 950 °C	2 endo, 200 °C 750 °C
Dilatometri (T, jossa muutos lämpölaajenemisessa)	900 °C	700 °C 900 °C	200 °C 900 °C	900 °C	900 °C
XRD	Ei muutoksia kiderakenteessa				
Puristuslujuus (MPa)	7	7	7	3	2,5

SEM-tuloksista havaittiin, että zeoliittien kiteiden koko ja muoto vaihtelevat. Suurimalla osalla diplomityössä käytetyistä zeoliiteista kationina toimii natrium. Adsorptiokapasiteetti vaihteli 5,5–10 mol/kg. Jauheiden F1000 ja Zeolite\_SA adsorptiokapasiteettia eikä ominaispinta-alaa voitu määrittää. TG, DTA, dilatometri ja XRD tulokset tukivat toisiaan ja osoittivat, että zeoliitti säilyttää aktiivisuutensa ainakin 700 °C asti. Puristuslujuus granuleille ja jauheille oli 2,5-3 MPa ja 7 MPa.

## 6. ADSORPTIOMODUULIEN VALMISTAMINEN

Projektissa, jonka saavutuksia summataan diplomityössäni, kehitettiin uuden tyyppinen adsorptiomoduuli, jota hyödynnetään energiatekniikan sovelluksissa. Adsorptiomoduulin vaatimuksina on sen toimivuus nopea syklisissä prosesseissa, joiden käyttölämpötilat ovat korkeita. Luvussa 6 esiteltiin aiemmin tässä projektissa hyödynnettyjen materiaalien karakterisointitulokset. Luvussa 6 käydään läpi adsorptiomoduulien valmistus, joka tehtiin sekä puristamalla pellettien moduulin muotoon että pinnoittamalla kordieriittirakenne zeoliittisuspensiolla. Luvussa esitetään myös karakterisointituloksia valmistetuille adsorptiomoduuleille. Adsorptiomoduulien valmistusvaiheet on selvitetty mahdollisimman tarkasti ja valmiit kappaleet on kuvattu.

### 6.1 Puristuksella valmistetut adsorptiomoduulit

Adsorptiomoduulit voidaan valmistaa puristamalla zeoliittipellettien muotoon aineen-koetuslaitteen avulla. Projektissa zeoliittipellettien toimivuutta sorbenttina on testattu asettamalla männän päähän kuppi, jossa on noin 2 g zeoliittipellettejä irrallaan. Pellettien yhteenpuristuksella luodaan kiinteä, mutta huokoinen kappale. Ideana on luoda huokoinen rakenne, jossa virtauskanavat kaasujen kulkeutumiseen syntyvät pellettien väliin jäävään tilaan. Pellettien puristuksissa pyritään löytämään tasapaino funktionaalisen pinta-alan määrän ja virtauskanavien määrän välillä. Puristamalla zeoliittipellettejä saadaan pienempään tilaan enemmän materiaalia, mutta tällöin virtauskanavat pelleteissä luhistuvat ja pienenevät. Zeoliittipellettien puristuksessa tapahtuvaa luhistumista ei kuitenkaan voida hallita, sillä zeoliittipellettien ovat järjestäytyneet sattumanvaraisesti rakenteeseen. Puristuksella valmistetuista adsorptiomoduuleista saadaan tietoa pellettien mekaanisesta lujuudesta. Taulukkoon 12 on koottu puristuskappaleisiin käytetyt massat ja puristusvoimat.

**Taulukko 12:** Moduulipuristuksessa käytettyjen zeoliittipellettien massat ja puristusvoimat.

Näytekoodi	Z10-04_2,5kN	Z10-04_5,0kN	Z10-04_7,5kN	Z12-07_2,5kN	Z12-07_5,0kN	Z12-07_7,5kN
Pelletti	Z10-04	Z10-04	Z10-04	Z12-07	Z12-07	Z12-07
Puristusvoima (kN)	2,5	5,0	7,5	2,5	5,0	7,5
Massa (g)	4,070	4,083	4,135	4,601	4,564	5,573

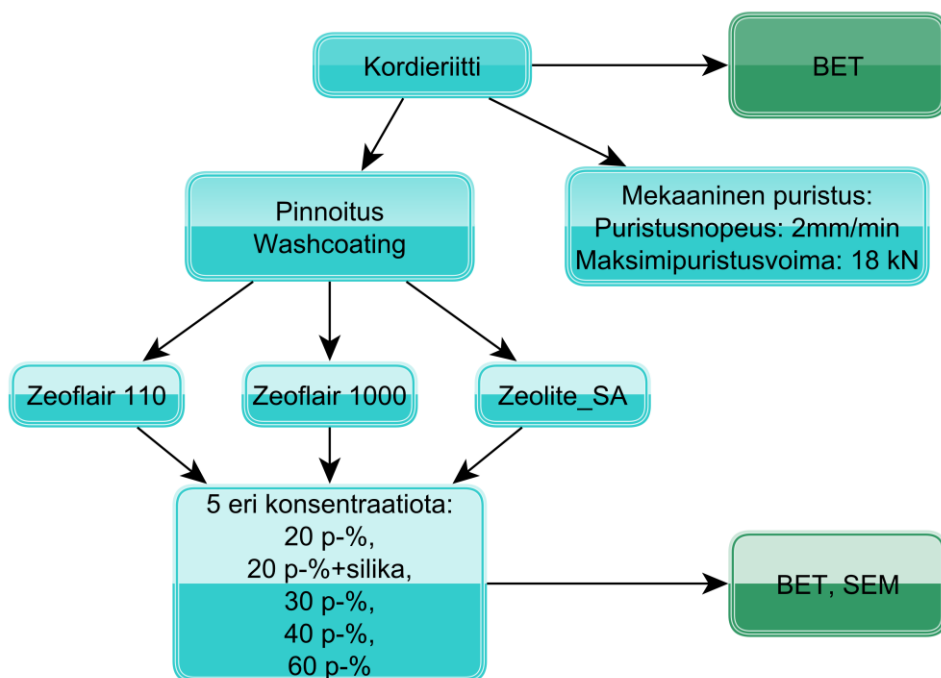
Teoriaosassa on todettu, että puristus on yksinkertainen muodonantomenetelmä huokoiselle rakenteelle. Tavoitteena oli luoda puristamalla kiinteä kappale pelleteistä, jotka sintrauksen yhteydessä liittyisivät hieman toisiinsa. Tällöin pellettien välille jäävä tila loisi huokoisuuden ja virtauskanavistoa jäisi myös kaasujen kulkeutumiseen. Puristamalla valmistetut adsorptiomoduulit olivat sylinterin muotoisia kappaleita, joiden halkaisija oli 20 mm ja korkeus 12–15 mm. Puristukset tehtiin kahdella eri zeoliittipelletillä, joiden keskimääräiset halkaisijat olivat 0,7 mm ja 1,6 mm. Puristusvoima tuotettiin Instron 5967 laitteella, jossa käytettiin 30 kN voimaselliä. Testeissä muutettiin maksimipuristusvoimaa 2,5kN, 5,0kN ja 7,5kN välillä. Puristusohjelma luotiin asettamalla raja-arvoiksi mainitut voimat. Tarkoituksena on löytää optimaalisin puristusvoima kappaleelle, jotta kappale pysyy koossa ja virtauskanavisto säilyisi suurimpana mahdollisena. Puristuksen jälkeen kappaleet kuivattiin lämpökaapissa 90 °C ja tämän jälkeen lämpökäsiteltiin 600 °C ja 700 °C tavoitteena pellettien yhteen sintraantuminen. Lämpökäsittely tehtiin 2 °C lämpötilan nosto- ja laskunopeudella pitoajan ollessa kaksi tuntia.

## 6.2 Washcoating-menetelmällä valmistetut adsorptiomoduulit

Teoriaosassa korostettiin rakenteellisten sorbenttien potentiaalia sorbenttirakenteena, minkä takia adsorptiomoduuli luotiin pinnoittamalla washcoating-menetelmällä kordieriitista valmistettu hunajakenno zeoliittisuspensiolla. Washcoating-menetelmää on tutkittu laajalti kirjallisuudessa ja pinnoituksien suunnittelussa hyödynnettiin seuraavia julkaisuja.[25,26,72]

Pursotetusta kordieriittiputkesta leikattiin sopivan paksuiset kappaleet näytteenvalmistukseen tarkoitetulla laikkaleikkurilla. Pinnoitettavia kappaleita valmistettiin myös poaamalla reikäsahalla kordieriittirakennetta. Kappaleita oli kahta eri kokoa: 10mm paksuisia 36 mm halkaisijaltaan ja 0,7 mm paksuisia 25 mm halkaisijaltaan olevia kappaleita. Leikkuun jälkeen kappaleet pestiin etanolissa ultraäänipesurissa. Lopullinen kappaleiden puhdistaminen ja kuivaaminen tehtiin lämpökäsittelyllä kappaleet 600 °C:ssa. Nostonopeutena käytettiin 2 °C/min ja pitoaikana 2 tuntia. Lämpökäsittelyn jälkeen kappaleet jäähdytettiin huoneenlämpöön 5 °C/min nopeudella. Lopuksi kappaleet merkittiin ja punnittiin lämpökäsittelyn jälkeen.

Washcoating-suspensioita tehtiin kolmelle eri jauheelle ja neljällä eri konsentraatiolla. Joihinkin suspensioihin lisättiin myös kolloidista piidioksidia pinnoitteen adheesion parantamiseksi. Pinnoitettujen kappaleiden pinnoitepaksuutta vertailtiin suspension konsentraation vaikutuksen selvittämiseksi. Lisäksi tutkittiin onko zeoliittipinnoitteen paksuudella vaikutusta adsorptioon nopea syklisessä prosessissa. Kuvassa 36 on havainnollistettu washcoating-pinnoituksessa käytettyjä materiaaleja ja washcoating-suspensiokonsentraatioita. Lisäksi kuvan 39 kaaviossa esitetään karakterisointien toteutus.



**Kuva 36:** Washcoating menetelmässä käytetyt suspension konsentraatiot ja valmistettujen kappaleiden karakterisointi menetelmät.

Washcoating-suspensio valmistettiin lisäämällä eri konsentraatiolla zeoliittia ionivaihdettuun veteen. Suuremmille kappaleille tehtiin suspensiot konsentraatioilla 20, 30 ja 40 painoprosenttia zeoliittia. Suspensiot tehtiin kaikille kolmelle jauheelle. Suspensiot valmistettiin lisäämällä 120g vettä, johon lisättiin zeoliittia 30g, 60g tai 90g. Zeoliitti ja vesi myllytettiin yttriumilla stabiloiduilla zirkoniumoksidikuulilla, joiden halkaisija on 10 mm. Suspensioita myllytettiin 8 tuntia vaakatasossa pyörivässä rullakossa. Parametrien valinnassa on käytetty kirjallisuudesta löydettyjä tuloksia [25,26]. Pienemmille kappaleille valmistettiin kolme suspensiota eri konsentraatioilla; 40 p-% ja 60 p-% zeoliittia sekä 20 p-% zeoliittia ja 0,3 p-% kolloidista piidioksidia. Mitra et al. (2008) [26] mukaan jo pieni määrä kolloidista piidioksidia (0,3 p-%) riittää parantamaan pinnoitteen adheesiota. Kolloidinen piidioksidi voi kuitenkin tukkia zeoliitin huokoset, joten sen käyttö pidettiin minimaalisena. [26] Washcoating-kappaleiden massojen muutokset suspensioineen on koottu taulukkoon, joka on lisätty työn loppuun liitteenä 1. Taulukkoliitteeseen on kerätty myös sekä alkumassat, että massat pinnoituksen jälkeen.

Washcoating toteutettiin yksinkertaisen kastolaitteen avulla, jossa voidaan säädellä kappaleen kastonopeutta. Kastonopeus (1,2 cm/s) säädettiin mahdollisimman pienelle nopeudelle. Laitteeseen solmittiin langan päähän koukku, johon dipattavat kappaleet saatiin roikkumaan. Laite kerää ja vapauttaa lankaa mainitulla nopeudella. Kappaleiden pitoaika suspensiossa oli kolme minuuttia, jonka jälkeen kappale nostettiin lietteestä pois samalla nopeudella. Ylimääräinen kertynyt zeoliitti puhallettiin paineilmapuhaltimella pois kordieriitin pinnalta ja kanavista.

Pinnoitettuja kordieriittikappaleita kuivattiin 16 tuntia 110 °C, minkä jälkeen ne lämpökäsiteltiin 550 °C:ssa. Lämpötilan nostonopeutena käytettiin 2 °C/min ja pitoaikana neljää tuntia. Laskunopeutena oli 5 °C/min. Kappaleen paino mitattiin kuivauksen jälkeen ja painonerotus alkupainoon nähden tulkittiin pinnoitteen painoksi.

### 6.3 Valmistettujen moduulien karakterisoinnin tulokset

Valmistetut adsorptiomoduulien ominaisuuksia tutkittiin joidenkin luvussa 5 esiteltyjen tutkimusmenetelmien avulla. Puristetuille kappaleille tehtiin valokuvaus ja stereomikroskopiakuvaus. Puristetun kappaleen ominaisuuksista kerrotaan lisää kappaleessa 6.2.1. Washcoating-kappaleille määritettiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla pinnoitteen seinämänpaksuudet ja kuvattiin pinnoitteen mikrorakenne. Kappaleista mitattiin myös massanmuutokset, joita voidaan myöhemmin vertailla pinnoitepaksuuksien suhteen. Testilaitteistoon on tarkoitus valmistaa washcoating-kappaleet ja testata niiden toimivuutta. Vertailun vuoksi testilaitteistossa testataan myös pellettien toimivuus. Washcoating-tuloksia käsitellään kappaleessa 6.2.2.

#### 6.3.1 Puristettujen kappaleiden karakterisointi

Puristuksella tehtävien moduulien valmistaminen jo ennen käytetyistä pelleteistä onnistui helposti. Puristusnopeus oli 2mm/min. Kuvassa 37 on esitetty kaksi puristettua moduulia, joiden valmistuksessa käytetty kahta erikokoista pellettiä.

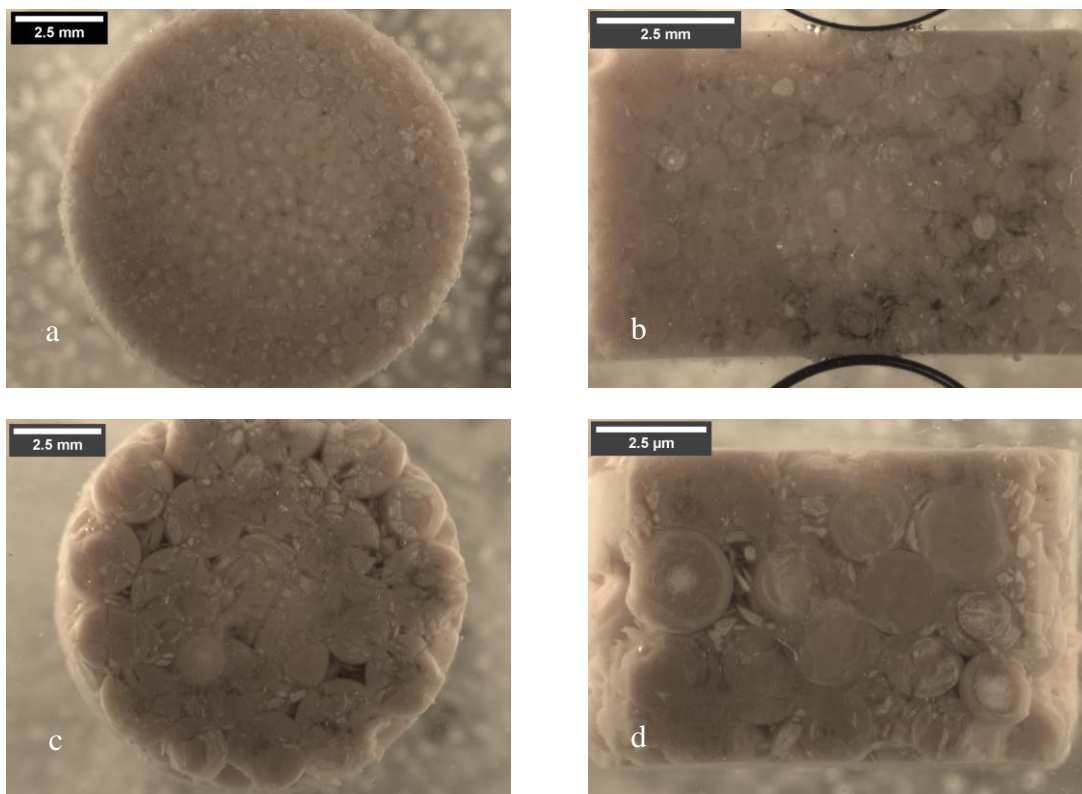


**Kuva 37:** Puristetut moduulit isoista ja pienistä pelleteistä. Moduulien yläreunasta nähdään kuinka hauraita moduulit ovat.

Kuten kuvasta nähdään, reunat ovat pakkautuneet hyvin, mutta pinnalta on murentunut pellettejä pois. Puristuksessa suurin pakkautuminen tapahtuu työkalun pinnassa. Sintrauksen jälkeen todettiin, etteivät kappaleet sintraannu yhteen 700 °C lämpötilassa vaan kappaleesta rapisee pellettejä pois. Moduulit hajoavat helposti kosketuksessa, vaikkakin jotkin osat saattavat jäädä yhteen. Jos sintrauslämpötilaa nostetaan vielä enemmän, alkaa rakenteessa tapahtua sulamista ja kiteytymistä uudeksi materiaaliksi, mikä tarkoittaa mahdollisesti superonkalon luhistumista ja adsorptio-ominaisuuksien menettämistä.



Kappaleita ei siis saatu valmistettua lämpötiloissa, joissa zeoliitti ei deaktivoituisi. Vaikka huomataan, että pinta-alaa saadaan lisää samaan tilavuuteen, katoaa virtauskanavistoa huomattavan paljon puristuksen yhteydessä. Pellettien pakkautumista ja virtauskanavien luhistumista on havainnollistettu stereomikroskoopilla otettujen kuvien avulla kuvassa 41.



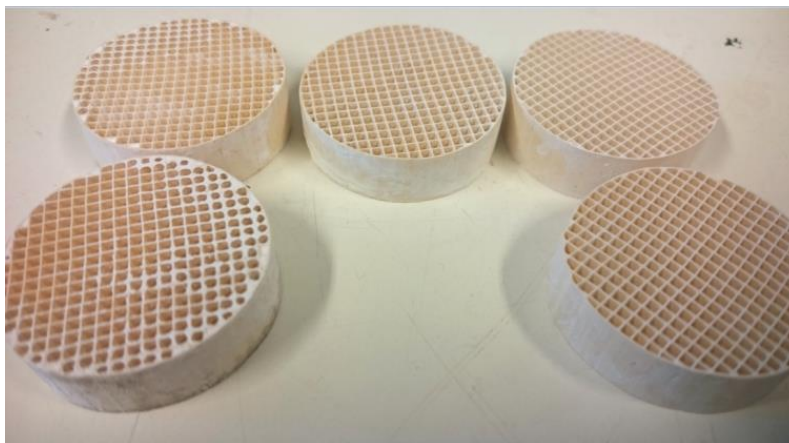
**Kuva 38:** Zeoliittipelleteistä puristetut adsorptiomoduulit. Kuva a on pienistä pelleteistä tehdyn moduulin yläpinnasta ja b poikkileikkauksesta. Kuva c on isoista pelleteistä tehdyn moduulin yläpinnasta ja d poikkileikkauksesta.

Moduulit valmistettiin käyttämällä voimaa, joka riittää pitämään kappaleet ehjinä. Stereomikroskooppikuvista huomattiin kuitenkin virtauskanaviston katoavan lähes kokonaan. Virtauskanavien katoaminen tarkoittaa suurta painehäviötä eivätkä kaasut pääse sisälle rakenteeseen riittävän nopeasti. Huomataan myös kuinka pellettien rakenne on luhistunut ja täyttänyt tyhjän tilan. Erityisesti kuvista 37a ja 37b havaittiin kuinka paine ei ollut jakautunut puristuksessa tasaisesti. Keskellä oleva rakenne oli selvästi tiiviimpi. Kuitenkin työkalusta saadut reunat ovat tiivistyneet yhtä hyvin kuin keskiosa. Tämä oli myös syy miksi vain osa rakenteesta luhistui helposti.

### 6.3.2 Washcoating–menetelmällä valmistettujen moduulien karakterisointi

Kordieritiittikappaleiden pinnoittaminen zeoliitillä tehtiin washcoating-menetelmällä. Suspension valmistuksessa havaittiin, että zeoliittijauhe Zeoflair 110 muutti väriään

tummemmaksi sekoituksen aikana. Zeoliittijauhe Zeoflair f1000 sekoituksessa tapahtui jonkinlainen reaktio, sillä sekoituspurkki oli paisunut. Sekoittaessa huomattiin alkuvaiheessa myös, että purkki lämpenee. Nämä havainnot viittaavat eksotermiseen reaktioon, jossa kehittyy mahdollisesti kaasua. Suspensiot vaikuttivat kuitenkin tasaisesti sekoittuneilta. Suspensioon upottamisen ja kuivauksen jälkeen isommat kappaleet näyttivät kuvan 39 mukaisilta.



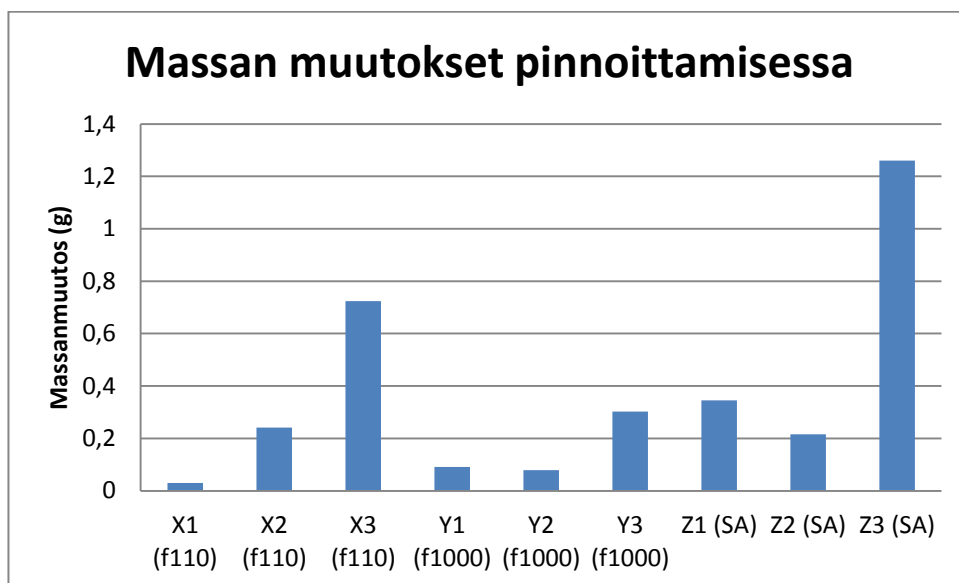
**Kuva 39:** Isommat washcoating adsorptiomoduulit pinnoitettuina ja kalsinoituina.

Kuvasta 39 huomataan, että valkoinen zeoliitti ei kerääntynyt kaikkialle tasaisesti. Kuvassa 39 esitetyistä SEM-kuvista havaitaan ohut pinnoitekerros levittyneenä kauttaaltaan kordieriittirakenteiden pinnoille. Kappaleista nähdään myös se, että vaikka ylimääräinen zeoliittisuspensio poistetaan paineilmaa käyttäen jää rakenteeseen edelleen ylimääristä suspensiota. Kappaleista huomataan miten päin ne on kuivattu, sillä kappaleiden alapinnassa virtauskanavat ovat tukkiutuneet. Tämä ei kuitenkaan haittaa, sillä käyttökohteessa kaasujen ei tarvitse päästä rakenteen läpi kokonaan vaan riittää, että niiden käytettävissä on mahdollisimman paljon aktiivista pinta-alaa, oli se virtauskanavan seinämällä tai virtauskanava pohjalla. Suspension konsentraatiolla ja pinnoitteen massan välillä on selkeä yhteys, jota selvittää pylväsdiagrammi massan muutoksista kuvassa 40. Taulukossa 14 on selitetty kuvassa 40 käytetyt näytekoodit.

**Taulukko 14:** Pinnoitettujen moduulien näytekoodit ja käytetyn suspension konsentraatio

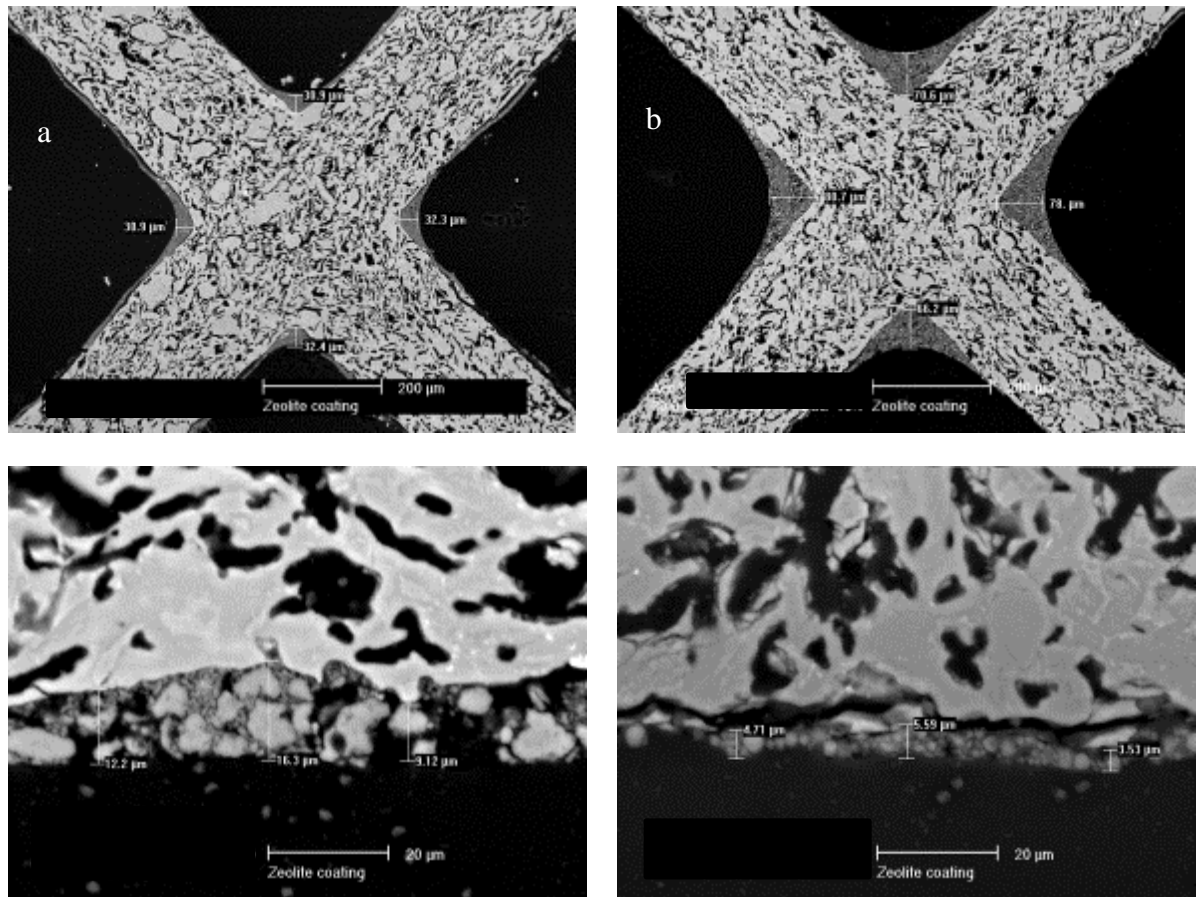
Näyte- koodi	X1	X2	X3	Y1	Y2	Y3	Z1	Z2	Z3
Jauhe	Zeoflair110			Zeoflair 1000			Zeolite Sigma Aldrich		
Jauheen pit. (p- %)	20	30	40	20	30	40	20	30	40

Kuvasta 40 huomataan nouseva trendi – suurempi konsentraatio, suurempi massanmuutos. Selkeästi suurimmat pinnoitteen massat saatiin pinnoittamalla kordieriitti 40 p-% suspensiolla.



**Kuva 40:** Massanmuutokset ennen pinnoitusta ja pinnoituksen jälkeen.

Kuvan 40 tuloksista havaitaan suuria eroja massanmuutoksissa eri konsentraatioiden välillä. On tärkeää muistaa, että suuri massanmuutos ei takaa pinnoitteen toimivuutta, sillä pinnoitteen tulee säilyä funktionaalisena. Kuvan 41 tuloksia voidaan verrata pinnoitepaksuuksiin. Kuvaan 41 on kerätty esimerkkejä washcoating-pinnoitteista. Ylemmän rivin kuvien a ja b pinnoitteet valmistettiin samasta zeoliittijauheesta eri suspensiokonsentraatioilla.



**Kuva 41:** SEM-kuvia on koottuna washcoating-moduleeista. Kuvat a ja b edustavat samalla zeoliitilla pinnoitettuja kappaleita, mutta zeoliittisuspension konsentraatio on b kuvassa suurempi kuin a kuvassa.. Kuvat c ja d havainnollistavat pinnoitepaksuuksia rakenteen tasaisilla osilla.

Pinnoitteista huomataan, että pinnoitteen paksuus kasvaa konsentraation kasvaessa. Keskimäärin kulmiin kertyneen pinnoitteen paksuus on 20 p-%:lle 30 μm, 30 p-%:lle 100 μm ja 40 p-% 110 μm. Muualle kerrostunut pinnoite on keskimäärin 5-10 μm paksuudeltaan. Voidaan todeta, että pinnoiteprosessi on helpoin toteuttaa konsentraatioltaan hieman suuremmalla suspensiolla, koska pinnoitteen tarttuminen on parempaa. Taulukoon 13 on kerätty pinnoite paksuudet washcoatatuille kappaleille.

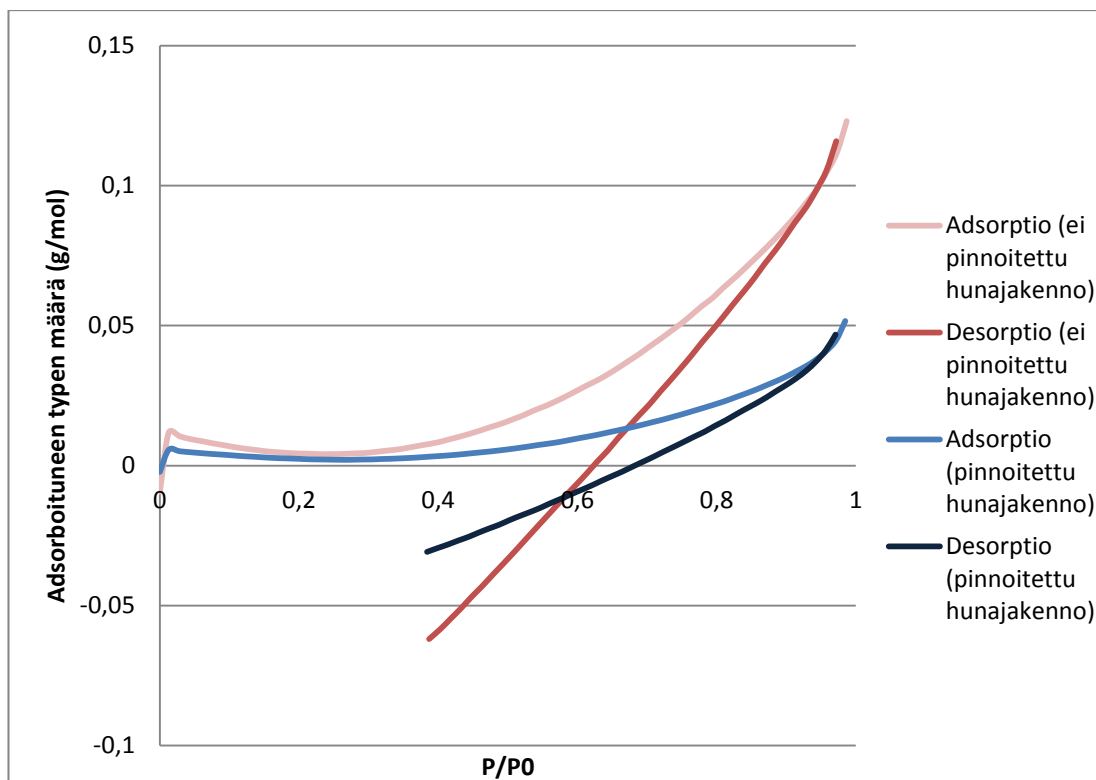
**Taulukko 13.** Pinnoitepaksuudet eri jauheille ja suspensioiden konsentraatioille. X tarkoittaa ZeoChem f110, Y Zeochem f1000 ja Z Zeolite SA.

	Suspensio 20 p-% ( $\mu\text{m}$ )	Suspensio 30 p-% ( $\mu\text{m}$ )	Suspensio 40 p-% ( $\mu\text{m}$ )
<b>Kulmaan kertyneen pinnoitteen paksuus keskimäärin</b>	X1: 30 Y1:16 Z1:40	X2: 70 Y2: 100 Z2: 200	X3: 90 Y3: 80 Z3: 150
<b>Muualle kertyneen pinnoitteen paksuus keskimäärin</b>	X1: 9 Y1:4 Z1:2	X2: 3 Y2: 12 Z2: 10	X3: 5 Y3: 4 Z3: 10

Pinnoitteiden paksuuteen vaikuttivat käytetyn zeoliittijauheen partikkelikoko ja wash-coating-suspension konsentraatio. Zeolite SA:n pinnoitepaksuudet kordieriittirakenteen kulmissa olivat selkeästi suurimmat, mikä johtuu jauheen partikkelikoosta 45  $\mu\text{m}$ . Huomattiin, että suspension valumisen takia pinnoitepaksuudet ovat erisuuruisia ja osa kordieriittirakenteesta on saanut suuremman pinnoitekerroksen kuin toiset kohdat rakenteessa. Kulmiin kertyneen pinnoitteen määrän vaihtelu voi perustua siihen, että kappaletta ei dipcoating-laitteella upotettu suorassa asennossa vaan hieman vinossa. Tällöin kertyneet pinnoitteen paksuus voi vaihdella. Huomattiin myös, että osaan pinnoitteista oli jäänyt isompia partikkeleita suspension sekaan ja mahdollisesti myös ilmakuplia, mikä havaittiin pinnoitteiden SEM-kuvista. Positiivista on huomata, että pinnoite oli kuitenkin kohtalaisen hyvin tarttunut joka puolelle rakennetta ja jäänyt huokoiseksi. Huokoinen pinnoite sallii kaasujen pääsyn pinnoitteen sisällä aktiiviselle pinnalle. Adheesion riittävyys selviää, kun laitetaan kappaleet testilaitteistoon ja selvitetään pysykö pinnoite kordieriitin pinnassa. Tarkemmat grammamääräiset massat alkuvaiheen ja pinnoittamisen jälkeen kerättiin taulukkoon, joka on tämän työn liitteenä 2.

### 6.3.3 Adsorptiotehokkuuden mittaus kaasunadsorptiomittauksen avulla

Adsorptiomoduulin adsorptiokapasiteettia mitattiin BET-mittauksilla. BET-mittaus tehtiin sekä pinnoittamattomalle että pinnoitetulle X3 moduulille. BET-mittaukset tehtiin myös zeoliitille, jolle on tehty samat käsittelyt kuin pinnoitteen zeoliitille. Adsorptio- ja desorptiodata ovat esitettynä kuvassa 42.



**Kuva 42:** Adsorptio ja desorptiokäyrät pinnoitetulle ja pinnoittamattomalle adsorptiomoduulille (88 K).

Käyristä huomataan, että adsorptiokapasiteetti pinnoitetulle moduulille on yli kaksinkertainen verrattuna pinnoittamattomaan hunajakakennoon. Tämä tulos herättää epäilyjä onko pinnoitteen zeoliitti aktiivinen pinnoitusprosessin jälkeen. BET-tulokset myllytetylle ja kalsinoidulle zeoliittijauheelle osoittavat, että adsorptiokapasiteetti on säilynyt koko prosessin läpi. Adsorptiokapasiteetti on noin 6 g/mol, mikä on sama kalsinoidulle ja käsittelemättömälle jauheelle. Koska pinnoitetussa kappaleessa on keskimäärin vain 10 % zeoliittia, on pinnoitetussa moduulissa olevan zeoliitin adsorptiokapasiteetti keskimäärin 1,25 g/mol. Syytä näin suurin eroihin ei löydetty tässä tutkimuksessa.

### 6.3.4 Sorption tehokkuuden mittaus testilaitteistossa

Rakenteellisia pinnoitettuja moduuleja sijoitettiin testilaitteistoon. Testilaitteisto toimi minuutteja, kunnes paine ero ei enää riittänyt laitteen toimintaan. Toiminta vaatii suuremman adsorptiokapasiteetin. Mittauksessa huomattiin, että adsorbentti adsorboi kaasuja liian aikaisin, joka johtuu todennäköisesti siitä, että zeoliitin selektiivisyys ei riittänyt. Polttotilan kaasuista adsorboituivat muutkin kaasut kuin tavoitellut kaasut. Sorbenttirakenteet säilyivät muuttumattomina kokeiden aikana. Pinnoitteen adheesio oli riittävän suuri ja lisäksi kaasujen virtaus oli riittävän suuri.

## 7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Adsorptiomoduuleita suunniteltaessa on tärkeää huomioida toimintaympäristön asettamat vaatimukset. Tämän takia materiaalien karakterisoinnissa keskityttiin analysoimaan lämpötilan vaikutuksia zeoliittirakenteisiin. Adsorptiomoduulit pyrittiin valmistamaan huokoisiksi rakenteiksi, joissa on suuri ominaispinta-ala, adsorptiokapasiteetti ja riittävät kineettiset ominaisuudet nopea sykliseen prosessiin. Lisäksi adsorptiomoduuleilta vaaditaan riittäviä mekaanisia ominaisuuksia, kuten puristuslujuutta.

SEM-kuvista havaittiin zeoliittikiteiden eri muodot, joiden perusteella huomattiin kasvuuden olevan yhteydessä kiteiden muotoon. Kuutionmuotoiset kiteet olivat hydrofiilisiä. Diplomityössä käytetyt zeoliitit sisälsivät natriumia kationeina ja lisäksi alumiinin ja piin suhde vaihteli eri zeoliittien välillä.

Johtopäätökset on jaoteltu alalukuihin, joissa käydään läpi lämpötilan vaikutus zeoliittirakenteiden toimivuuteen, sorbentin aktiivisen pinta-alan suuruus rakenteessa, sorbentin adsorptiokapasiteetti sekä moduuleiden mekaaninen kestävyys.

### 7.1 Termiset ominaisuudet

DTA-, TG-, XRD- ja dilatometrimittauksista saatiin toisiaan tukevat tulokset. Zeoliitin havaittiin säilyvän aktiivisena alle 700 °C:ssa. Zeoliittikiteissä ei tapahtunut muutoksia alle 700 °C:ssa perustuen edellä mainittujen tutkimusmenetelmien tuloksiin. DTA-mittauksissa havaittiin yleisesti tapahtuvan kuivumista matalimmissa lämpötiloissa, kuten 200 °C. Korkeammissa lämpötiloissa yli 700 °C havaittiin zeoliitin deaktivoituminen.

Isolle zeoliittipelletille havaittiin kaksi endotermistä tapahtumaa DTA-mittauksissa. Endotermiset piikit havaittiin 200 °C ja 750 °C, mitkä johtuivat zeoliittipelletin kuivumisesta ja deaktivoitumisesta. Zeoliittirakenteen sulaminen tapahtui hieman yli 1000 °C:ssa. Vastaavasti pienellä zeoliittipelletillä havaittiin neljä endotermistä tapahtumaa, mitkä tapahtuivat 200 °C, 375 °C, 850 °C ja 950 °C. Ensimmäiset kaksi piikkiä (200 °C ja 375 °C) aiheuttivat kuivumista eli zeoliitista poistui esimerkiksi vettä. Deaktivoituminen tapahtui joko 850 °C tai 950 °C, mutta DTA-käyrien perusteella oli vaikeaa sanoa kummassa lämpötilassa zeoliitti deaktivoitui. Pellettien XRD-käyrät tukivat näitä väittämiä, sillä zeoliittipellettien kiderakenteissa tapahtui muutoksia 300 °C ja 1000 °C välillä.

Vastaavasti jauheiden termisten ominaisuuksien huomattiin olevan hieman parempia pelletteihin verrattuna, mikä on seurausta pelletissä käytettävien lisäaineiden heikomista termisistä ominaisuuksista. Zeoflair 110 havaittiin kaksi endotermistä piikkiä 200 °C ja 1000 °C kohdalla. Zeoflair 1000 oli kolme endotermistä piikkiä 200 °C, 900 °C ja 1000 °C kohdalla, missä materiaalin deaktivoituminen tapahtuu joko 900 °C tai 1000 °C. Zeolite SA:lla löydettiin kaksi endotermistä piikkiä 200 °C ja 950 °C. Kuten pellettien tapauksessa myös jauheille löydettiin XRD-mittauksissa kiderakenteen muutoksia 300 °C ja 1000 °C välillä.

## 7.2 Pinta-ala ja kinetiikka

Yksinkertaisten laskujen avulla selvitettiin rakenteellisen sorbentin pinta-alaa verrattuna pelleteistä muodostuviin pinta-aloihin. Rakenteellisen moduulin pinta-ala, johon voidaan pinnoittaa zeoliittia, lasketaan virtauskanavien määrän, virtauskanavan halkaisijan ja seinämänpaksuuksien avulla. Käytettävissä oleva pinta-ala kappaleelle, jonka mitat ovat 33 mm halkaisijaltaan ja 10 mm korkealle kappaleelle, on 0,018 m<sup>2</sup>. Laitteiston sisään sopiva kappale on halkaisijaltaan 26,9 mm ja korkeudeltaan 0,00601 mm, jolloin käytettäväksi pinta-alaksi jää 0,0068 m<sup>2</sup>. Kun oletetaan pellettien olevan täysin pyöreitä ja keskenään samankokoisia, löyhästi pakkautuneet pelletit vievät 74 % kupin tilavuudesta olettaen, että pelletit koskevat vain pistekosketuksella toisiinsa. Tämän avulla voidaan laskea pellettien lukumäärä jakamalla yksittäisten pallojen tilavuus koko moduulin tilavuudella. Laskemalla pellettien vaipan pinta-ala saadaan selville käytettävissä oleva pinta-ala kertomalla vaipan pinta-ala tilavuuteen mahtuvien pellettien lukumäärällä. Suurille pelleteille, joiden keskimääräinen halkaisija on 2,1 mm saadaan pinta-alaksi 0,020518 m<sup>2</sup> (33 mm) ja  $7,9 \cdot 10^{-3}$  m<sup>2</sup> (26,9 mm). Pienille pelleteille, joiden keskimääräinen halkaisija on 0,6 mm saadaan pinta-alaksi 0,0718 m<sup>2</sup> (33 mm) ja 0,0256 m<sup>2</sup> (26,9 mm). Laskelmat perustuvat moneen oletukseen, minkä vuoksi ei voida sanoa kuinka tarkkoja arvot ovat. Laskujen perusteella havaittiin, että kordieriittirakenteella päästään hyvin lähelle pinta-alaa, joka on käytettävissä pelleteillä, joiden pinta-ala on laskettu vain ulkopinnalta. Kuitenkin kaasujen virtauksella rakenteeseen on suuri merkitys sorbenttien toiminnan kannalta. Ei voida olla varmoja kuinka pitkälle rakenteeseen kaasut pääsevät pellettien pinnalta.

Näin ollen voidaan pohtia kuinka paljon aktiivista pinta-alaa eli zeoliitin pinta-alaa on mahdollista saada rakenteisiin. Pellettien aktiivista pinta-alaa voidaan arvioida BET-tuloksien avulla. BET-tulokset osoittavat, että suuremman pelletin ominaispinta-ala on 662,2 m<sup>2</sup>/g ja pienemmän pelletin ominaispinta-ala 488,9 m<sup>2</sup>/g. Zeoliitin ominaispinta-ala voi vaihdella 300–900 m<sup>2</sup>/g. Washcoatingin yhteydessä määritetyt massanmuutokset helpottavat arviota zeoliitin määrästä rakenteessa. Riippuen zeoliittisuspension konsentraatiosta ja valmistusteknisistä muuttujista voidaan zeoliittia saada moduulikappaleeseen 0,03–1,2 g.



### 7.3 Adsorptiomoduulien valmistaminen

Zeoliittipellettien puristuksella pyrittiin tekemään kompakti moduuli jo aiemmin projektissa käytettyjen pellettien avulla. Pellettejä puristettiin erillisellä työkalulla tarkoituksena saada enemmän pinta-alaa moduuleihin. Pellettien puristuksen ongelmana on virtauskanavien pienentymien pellettien murskaantumisen takia. Puristuksen jälkeen kappaleet sintrattiin, jotta moduulin muodostamat pelletit sintraantuisivat yhteen. Pelletit eivät kuitenkaan sintraantuneet toisiinsa, minkä takia rakenteet jäivät hyvin hauraiksi. Pellettimoduulin kompaktoinnin yhteydessä löydettiin myös puristuslujuudet pelleteille, jotka olivat 2-3 MPa välillä.

Pellettien jälkeen siirryttiin kordieriitin pinnoittamiseen. Rakenteellinen adsorptiomoduuli valmistettiin pinnoittamalla hunajakennoa zeoliittisuspensiolla. Pinnoituspaksuuden ja suspension konsentraation välille ei selvinnyt diplomityön aikana selvää yhteyttä. SEM-kuvista mitatut seinämänpaksuudet ovat satunnaisia otoksia, eikä niiden avulla voida vetää suoraa yhteyttä pinnoitepaksuuden ja suspension konsentraation välille. Tällaiset johtopäätökset vaatisivat vieläkin tarkemmat ja yhdenmukaisemmat pinnoitusmenetelmät. Esimerkiksi paineilman käyttöä ei ollut mitenkään vakioitu. Myöhemmässä vaiheessa voidaan myös vakioida paineilman käyttö ja etäisyys kappaleen ja paineilmapistoolin välille. Vaikka suspensiot on tehty samoja välineitä käyttäen, huomataan vaihtelua pinnoitteen laadussa samoista zeoliittijauheista valmistettujen suspensioiden välillä. Tulevaisuudessa tulee myös kappaleiden kastossa käyttää jonkinlaista korirakennetta koukun sijaan, jotta hunajakennon solukon sisäkulmien pinnoitepaksuudet saadaan yhtäläisiksi. Huolimatta siitä, että pinnoitepaksuuden ja suspension konsentraation välille ei löydetty yhteyttä, löydettiin yhteys pintoihin kertyneen massan ja suspension konsentraation välille. Zeoliittia jäi enemmän kordieriitin pintaan, jos konsentraatio oli suurempi. Vaikka pinnoite ei ollut tasainen, saavutettiin työssä tavoitteena ollut pinnoite kordieriittiin. Pinnoite on SEM-kuvien perusteella säilynyt huokoisena, joten kaasut pääsevät kulkeutumaan myös pinnoitteen sisälle. Kordieriitin puristuskokeiden avulla voidaan olettaa, että kordieriittirakenne kestää painenvaihtelut, jos puristusvoimat ovat vain puristavia. Lopullisissa mittauksissa selviää todellinen adheesio kordieriitin ja pinnoitteen välillä, adsorptiokapasiteetin ja kineettisten ominaisuuksien riittävyys.

### 7.4 Adsorptiokäyttäytyminen

Adsorptiokäyttäytyminen mitattiin BET-mittauksella pelleteille ja yhdelle zeoliittijauheelle. Pelletin adsorptiokapasiteetit tyypikaasulle olivat 9-10 mol/kg ja zeoliittijauheelle Zeoflair 110 adsorptiokapasiteetti oli 5,5 mol/kg. Muiden jauheiden adsorptiokapasiteettia ei onnistuttu mittaamaan tyypikaasulla, mittaustilanteen mataluuden takia. Erikoista havaita, että jauheen pinta-ala on pienempi kuin mitä pelleteistä löydettiin. Adsorptiokäyttäytyminen zeoliiteissa oli verrattavissa kirjallisuudesta löydettyihin arvoihin. BET-mittauksista havaittiin, että myllytetty ja kalsinoitu zeoliittijauhe säilyy aktiiv-

visena, ja adsorptiokapasiteetti on noin 5,5 kg/mol. Pinnoitetun ja pinnoittaman moduulin välinen adsorptiokapasiteetin ero oli noin 50 %. Tutkimuksessa ei kuitenkaan löydetty syytä, miksi pinnoitetun adsorptiomoduulin adsorptiokapasiteetti on huomattavasti pienempi kuin samoin käsitellyn zeoliittijauheen.

## **7.5 Testilaitteiston tulokset**

Testilaitteiston mittauksista selvisi, että adsorptiokapasiteetti ei ollut tarpeeksi suuri. Sorbentti adsorboi kaasuja liian aikaisin, joka johtuu todennäköisesti siitä, että zeoliitin selektiivisyys ei riittänyt. Sorbenttirakenteet säilyivät muuttumattomina kokeiden aikana ja pinnoitteen adheesio oli riittävän suuri. Kaasujen virtaus oli riittävän suuri. Seuraavaan moduulin on saatava lisää adsorptiopinta-alaa.

## 8. YHTEENVETO

Adsorptiota ja desorptiota hyödyntämällä voi mahdollisesti parantaa energiatekniikan sovelluksien energiatehokkuutta. Sorbenttirakenteen ominaisuuksien optimoinnilla saavutetaan tasapaino adsorptiokapasiteetin ja adsorptiokinetiikan välillä. Kinetiikan ja adsorptiokapasiteetin väliseen tasapainoon voidaan vaikuttaa huokoskokojen avulla luomalla virtauskanavia tai suuri määrä ominaispinta-alaa. Avoimien huokosten avulla voidaan rakenteeseen luoda virtauskanavistoja, jotka edesauttavat kaasujen kulkeutumisesta huokoisten materiaalien kiteiden sisään. Tässä diplomityössä nopeasykliselle prosessille käytetään tukirakenteen pinnoittamista eri zeoliittimateriaaleilla. Tukirakenne sisältää usein samanlaisina toistuvia huokosia, joissa kaasun kulkeutuminen on helppoa. Tällaisia tukirakenteita ovat hunajakkenno-, laminaatti- ja vaahtorakenteet. Adsorptiolle aktiivinen pinta luodaan rakenteeseen käyttäen esimerkiksi washcoating- menetelmää.

Työssä valmistettiin kahdenlaisia moduuleita energiatekniikan sovelluskohteisiin. Ensimmäinen kokeilu, jossa puristettiin zeoliittipellettejä yhteen, ei tuonut haluttua tulosta. Zeoliittipellettien puristus täytti virtauskanavistoja pelleteistä irtoavalla massalla, eikä kappale sintraantunut yhtenäiseksi moduuliksi zeoliitille sopivissa lämpötiloissa. Sintraantumista yhtenäiseksi moduuliksi voitaisiin mahdollisesti helpottaa esimerkiksi lisäämällä matalassa lämpötilassa sulavaa sideainetta moduuliin valmistuksen yhteydessä. Washcoatingilla onnistuttiin pinnoittamaan kordieriitista valmistettuja hunajakennokappaleita. Pinnoitteen paksuus vaihteli eri zeoliittien ja suspensiokonsentraatioiden välillä. Pinnoitteen paksuuksissa havaittiin suuria eroja, sillä hunajakennon kulmiin kertyi selkeästi enemmän zeoliittia kuin muualle rakenteeseen ja alun perin neliönmalliset solut pyöristyivät.

Zeoliittipelletit ja zeoliittijauheet karakterisoitiin SEM:llä, XRD:llä, TG ja DTA:lla, BET:llä ja dilatometrillä. Voidaan sanoa, että zeoliittien kiderakenne kestää yli 700 °C muuttumatta. Vaikka pelleteissä on lisäaineita, kestävät nekin yli 700 °C lämmön. Zeoliittijauheet kestävät noin 900 °C asti. Saadut tulokset tukevat toimittajan arvioita lämmönkestosta. Kaikkien tutkimusmenetelmien tulokset tukivat toisiaan. Adsorptiokäytäytymisestä typpikaasun kanssa ei saatu tuloksia kaikille materiaaleille, mutta saadut tulokset ovat samaa luokkaa kuin kirjallisuudesta löydetty arvot.

BET-mittauksista havaittiin, että myllytetty ja kalsinoitu zeoliittijauhe säilyy aktiivisena. Pinnoitetun ja pinnoittamattoman moduulin välinen adsorptiokapasiteetin ero oli noin 50 %. Tutkimuksessa ei kuitenkaan löydetty syytä, miksi pinnoitetun adsorptiomoduulin adsorptiokapasiteetti on huomattavasti pienempi kuin samoin käsitellyn zeoliitti-

jauheen. Syy voi olla, että zeoliitti pinnoitteen kalsinointi muokkaa pinnan liian tiiviiksi tai BET-mittauksen epätarkkuus, joka aiheutuu liian pienestä zeoliitin määrästä.

Luvussa 3 esitettiin kuinka virtauskanaviston halkaisija vaikuttaa pinta-alaan ja painehäviöön. Pinta-alaa, joka on laskettu edellä, voidaan kasvattaa valmistamalla tiheämpiä hunajakennorakenteita. Tulosten perusteella optimaalinen virtaushalkaisija on alle yksi millimetri. Tämän takia olisi hyvä siirtyä vielä hieman tiheämpään rakenteeseen kuin mitä tässä diplomityössä testattiin. Vielä tiheämpien rakenteiden valmistaminen on vaikeampaa. Pelletin ja hunajakennon ominaispinta-alat ovat suuntaa-antavien laskelmien mukaan hyvin lähellä toisiaan.

Testilaitteiston mittauksista selvisi, että sorbenttien adsorptiokapasiteetti ei ollut tarpeeksi suuri. Sorbentti adsorboi kaasuja liian aikaisin, joka johtuu todennäköisesti siitä, että zeoliitin selektiivisyys ei riittänyt. Sorbenttirakenteet säilyivät muuttumattomina kokeiden aikana, ja pinnoitteen adheesio oli riittävän suuri. Lisäksi kaasujen virtaus oli riittävän suuri. Seuraavaan moduulin on saatava lisää adsorptiopinta-alaa.

Edellä mainittujen laskujen perusteella tiheämmän tukirakenteen käyttäminen saattaa helpottaa todellisen optimaalisen virtauskanavakoon löytämistä sovelluskohteelle. Pinnoitusprosessi on syytä vakioda siten, että valmistuksesta riippuvaiset muutokset eivät vaikuta pinnoitteen laatuun. Tulevaisuudessa oletetaan valmistustekniikoiden kehittyvän siten, että voidaan valmistaa yhä tiheämpiä tukirakenteita. Tulevaisuudessa rakenteet voidaan valmistaa esimerkiksi 3D-tulostamalla [73]. Keraamien ominaisuudet ovat herättäneet suurta mielenkiintoa ympäristöystävällisissä sovelluksissa, mikä voi johtaa siihen, että keraamien 3D-tulostus yleistyy ja menetelmät kehittyvät edelleen [74].

## LÄHTEET

- [1] R.M. Heck & R.J. Farrauto, Automobile exhaust catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 221, No. 1-2, 2001, pp. 445-457.
- [2] R.T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2001, 410 s.
- [3] F. Ganachaud, *Interfacial Science. An Introduction*. By Geoffrey T. Barnes and Ian R. Gentle, Book review, *ChemPhysChem*, Vol. 7, No. 4, 2006, pp. 967–967.
- [4] D. M. Rutven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, 1 st edition. John Wiley & Sons Inc., New York, 1984, 460 s.
- [5] W. J. Thomas and B. Crittenden, *Adsorption Technology & Design*, 1st edition. Elsevier Ltd, Oxford, UK:, 1998, 288 s.
- [6] E. J. García, J. Pérez-Pellitero, C. Jallut, G. D. Pirngruber, Modeling adsorption properties on the basis of microscopic, molecular, and structural descriptors for nonpolar adsorbents, *Langmuir*, Vol. 29, No. 30, 2013, pp. 9398–9409.
- [7] K. S. Knaebel, A How “To Guide” for Adsorber Design, Adsorption Research Inc. verkkosivu. Saatavissa (Viitattu 16.12.2015):<http://adsorption.com/publications/adsorberdes2.pdf>.
- [8] C. Moreno-Castilla and A. F. Pérez-Cadenas, Carbon-based honeycomb monoliths for environmental gas-phase applications, *Materials*, vol. 3, no. 2, 2010, pp. 1203–1227.
- [9] Breviary Technical Ceramics, Verband der Keramischen Industrie e.V. 2004, pp. 1–283.
- [10] L.-S. Fan. & C. Zhu. *Principles of Gas-Solid Flows*, Cambridge University Press , 1998, 575 s.
- [11] F. A L. Dullien, *Porous media: fluid transport and pore structure*, Academic Press Inc, San Diego, 2012, 574s.
- [12] F. Schlüter, M. Wilhelm, K. Rezwani, Surfactant assisted syntheses of monolithic hybrid ceramics with hierarchical porosity, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35, No. 11, 2015, pp. 1–19.
- [13] Undervisningsmateriale-KJM5100, Universitetet i Oslo, verkkosivu. Saatavissa (Viitattu 16.12.2015): [http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/16KJM5100\\_2006\\_porous\\_e.pdf](http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/16KJM5100_2006_porous_e.pdf) .
- [14] Y. S. Bae & R. Q. Snurr, Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture, *Angewandte Chemie - International Edition*, Vol. 50, No. 49, 2011, pp. 11586–11596.

- [15] F. Rezaei & P. Webley, Optimum structured adsorbents for gas separation processes, *Chemical Engineering Science*, Vol. 64, No. 24, 2009, pp. 5182–5191.
- [16] A. Bejan, I. Dincer, S. Lorente, A. Miguel, H. Reis, *Porous and Complex Flow Structures in Modern Technologies*, Springer-Verlag, New York, 2004, 396s.
- [17] S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press, New York, 2003, 1204p .
- [18] F. Rezaei & P. A. Webley, Optimal design of engineered gas adsorbents: Pore-scale level, *Chemical Engineering Science*, Vol. 69, No. 1, 2012, pp. 270–278.
- [19] A. Kennedy, K. Kondoh (Ed.), *Porous Metals and Metal Foams Made from Powders*, Powder Metallurgy, InTech, 2012, 124s.
- [20] M. Rahaman, *Ceramic Processing*, 1st. edition, Taylor & Francis Group, New York, 2007, 481s.
- [21] I. Y. Guzman, Certain Principles of Formation of Porous Ceramic Structures . Properties and Applications ( a Review ), vol. 60, No. 9, 2003, pp. 280–283.
- [22] A. R. Studart, U. T. Gonzenbach, E. Tervoort, L. J. Gauckler, Processing routes to macroporous ceramics: A review, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, No. 6, 2006, pp. 1771–1789.
- [23] D. N. Tsinoglou, G. C. Koltsakis, D. K. Missirlis, K. J. Yakinthos, Transient modelling of flow distribution in automotive catalytic converters, *Applied Mathematical Modelling*, Vol. 28, No. 9, 2004, pp. 775–794.
- [24] T. Ozgumus, M. Mobedi, U. Ozkol, Determination of Kozeny Constant Based on Porosity and Pore to Throat Size Ratio in Porous Medium with Rectangular Rods, *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, Vol. 8, No. 2, 2014, pp. 308–318.
- [25] J. M. Zamaro, M. a. Ulla, E. E. Miró, Zeolite washcoating onto cordierite honeycomb reactors for environmental applications, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 106, No. 1, 2005, pp. 25–33.
- [26] B. Mitra & D. Kunzru, Washcoating of different zeolites on cordierite monoliths, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 91, No. 1, 2008, pp. 64–70.
- [27] F. Rezaei & P. Webley, Structured adsorbents in gas separation processes, *Separation and Purification Technology*, vol. 70, No. 3, 2010, pp. 243–256.
- [28] J. L. Williams, Monolith structures, materials, properties and uses, *Catalysis Today*, Vol. 69, No. 1–4, 2001, pp. 3–9.
- [29] W. J. Thomas & B. Crittenden, *Adsorption Technology & Design*, Reed Educational and Professional Publishing Ltd., Oxford, 1998, 271s.
- [30] W. Kast, Principles of adsorption and adsorption processes, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 19, No. 2. 1985, p. 118.

- [31] J. L. Williams, Monolith structures, materials, properties and uses, *Catalysis Today*, Vol. 69, No. 1-4, 2001, pp. 3–9.
- [32] E. C. Peters & C. Ericson, Monolithic Materials - Preparation, Properties and Applications, *Journal of Chromatography Library*, Vol. 67. pp. 373–387, 2003.
- [33] A. N. Shigapov, G. W. Graham, R. W. McCabe, M. Paputa Peck, H. Kiel Plummer, The preparation of high-surface-area cordierite monolith by acid treatment, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 182, No. 1, 1999, pp. 137–146.
- [34] L. J. Gibson, *Cellular Solids*, *MRS Bulletin*, Vol. 28, No. 4, 2003, pp. 270–274.
- [35] S. H. Amirnordin, S. Seri, W. S. W. Salim, H. A. Rahman, Pressure Drop Prediction of Square-cell Honeycomb Monolith Structure, *Proceedings of 2011 International Conference on Environment Science and Engineering*, Vol. 8, 2011, pp. 281–285.
- [36] Edward J. Rode, Andre J. J. Boulet, Aaron M. Pelman, Matthew L. Babicki, Bowie G. Keefer, James A. Sawada, Soheil Alizadeh-Khiavi, Surajit Roy, Andrea C. Gibbs, Steven M. Kuznicki, Engineered adsorbent structures for kinetic separation, PAT. US7645324 B2, Hak.nro US 11/326,657, 7.1.2005, (12.1.2010), 6 s.
- [37] A. Eleta, P. Navarro, L. Costa, M. Montes, Deposition of zeolitic coatings onto Fecralloy microchannels: Washcoating vs. in situ growing, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 123, No. 1–3, 2009, pp. 113–122.
- [38] R.W. Siegel, E. Hu, D. M. Cox, H. Goronkin, L. Jelinski, C.C Koch, J. Mendel, M. C. Roco, D.T. Shaw, *Nanostructure Science and Technology – R&D Status and Trends in Nanoparticles, Nanostructured Materials and Nanodevices*, Springer Netrherlands, 1999, 355s.
- [39] M. Ackley, Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 61, No. 1–3, 2003 pp. 25–42.
- [40] A. Auroux, Acidity characterization by microcalorimetry and relationship with reactivity, *Topics in Catalysis*, Vol. 4, No.1-2, 1997, pp. 71–89.
- [41] E.-P. Ng & S. Mintova, Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 114, No. 1–3, 2008, pp. 1–26.
- [42] C. Özgen Karacan & E. Okandan, Assessment of energetic heterogeneity of coals for gas adsorption and its effect on mixture predictions for coalbed methane studies, *Fuel*, Vol. 79, No. 15, 2000, pp. 1963–1974.
- [43] V. Felice & A. C. Tavares, Faujasite zeolites as solid electrolyte for low temperature fuel cells, *Solid State Ionics*, Vol. 194, No. 1, 2011, pp. 53–61.
- [44] A. Ertan, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and Ar Adsorption on Zeolites, *Izmir Institute of Technology, diplomityö*, 2004. Saatavissa (Viitattu 16.12.2015):<http://citeseerx.>

ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.427.3859&rep=rep1&type=pdf

- [45] R. Hernández-Huesca, L. Díaz, and G. Aguilar-Armenta, Adsorption equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in natural zeolites, *Separation and Purification Technology*, Vol. 15, No. 2, 1999, pp. 163–173.
- [46] I. Farag & J. Zhang, Simulation of Synthetic Zeolites-4A and 5A Manufacturing for Green Processing, *Engineering Science and Technology: An International Journal*, Vol. 2, No. 2, 2012, pp. 188–195.
- [47] S. M. Auerbach, F. Jousse, and D. P. Vercauteren, *Computer Modelling of Microporous Materials*, 1st edition, Elsevier, London, 2004, 287s.
- [48] K. W. Kolasinski, *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons Ltd., 2012, 574s.
- [49] V. J. Inglezakis & S. G. Pouloupoulos, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier Science, 2006, 614s.
- [50] A. Gabor Somorjai, Li Yimin, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons Ltd., 2010, 800 s.
- [51] J. A. Dunne, M. Rao, S. Sircar, R. J. Gorte, A. L. Myers, Calorimetric Heats of Adsorption and Adsorption Isotherms . 2 . O<sub>2</sub> , N<sub>2</sub> , Ar , CO<sub>2</sub> , CH<sub>4</sub> , C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> , and SF<sub>6</sub> on NaX , H-ZSM-5 , and Na-ZSM-5 Zeolites, *Langmuir*, Vol. 12, No. 24, 1996, pp. 5896–5904.
- [52] V. Solinas & I. Ferino, Microcalorimetric characterisation of acid–basic catalysts, *Catalysis Today*, Vol. 41, No. 1–3, 1998, pp. 179–189.
- [53] A. Dabrowski, Adsorption - from theory to practice, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 93, No.1-3, 2001, pp. 135–224.
- [54] J. Willard, What is surface excess?. *Engineering Science and Technology Review*, vol. 1, no.1-3, 2008, pp. 1-3.
- [55] S. Sircar, R. Mohr, C. Ristic, M. B. Rao, Isosteric Heat of Adsorption: Theory and Experiment, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 103, No. 31, 1999, pp. 6539–6546.
- [56] L. G. Kaiser, T. Meersmann, J. W. Logan, A. Pines, Visualization of gas flow and diffusion in porous media, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 97, No. 6, 2000, pp. 2414–2418.
- [57] M. J. Lampinen & A. Seppälä, *Aineensiirto-oppi*. Otatieto, 2014, 219s.
- [58] L. A. Belaya, V. P. Doronin, T. P. Sorokina, T. I. Gulyaeva, Thermal stability of zeolites Y and ZSM-5 in matrices of various compositions, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 82, No. 2, 2009, pp. 236–242.
- [59] S. Sircar, Pressure swing adsorption, *Industrial & engineering chemistry*



research, Vol. 41, No.6, 2002, pp.1389-1392.

- [60] O. Cheung, Narrow-pore zeolites and zeolite-like adsorbents for CO<sub>2</sub> separation, Stockholm University, 2014, 94p. Saatavissa: <http://su.diva-portal.org/smash/get/diva2:704661/FULLTEXT01.pdf>.
- [61] L. Huang, Z. Wang, J. Sun, L. Miao, Q. Li, Y. Yan, D. Zhao, Fabrication of ordered porous structures by self-assembly of zeolite nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 122, No. 11, 2000, pp. 3530–3531.
- [62] W. Shao, L. Zhang, L. Li, R. L. Lee, Adsorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on synthesized NaY zeolite at high temperatures, *Adsorption*, Vol. 15, No. 5–6, 2009, pp. 497–505.
- [63] Y. Wang, B. Helvensteijn, N. Nizamidin, A. M. Erion, L. a Steiner, L. M. Mulloth, B. Luna, M. D. LeVan, High Pressure Excess Isotherms for Adsorption of Oxygen and Nitrogen in Zeolites, *Langmuir*, Vol. 27, No. 17, 2011, pp. 10648–10656.
- [64] M. Järveläinen, L. Keskinen, S. Heinonen, A. Kaleva, and E. Levänen, “Thermal flow permeametry – A rapid method for finding local changes in flow channels,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 79, pp. 138–145, Dec. 2015.
- [65] Zeochem, [WWW] Saatavissa (Viitattu: 16.12.2015) <http://www.zeochem.ch/dev/index.html>Undervisningsmateriale-KJM5100, KJM5100/h06/undervisningsmateriale/16KJM5100\_2006\_porous\_e.pdf .
- [66] J. R. M. Joseph Goldstein, Dale E. Newbury, David C. Joy, Charles E. Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3rd ed. New York: Springer Science & Business Media, 2012, 689s.
- [67] L. Hyvärinen, Mangaani-kobolttispinellien syntetisointi bipolaarilevyjen suojaainnoitemateriaaliksi, Tampereen teknillinen yliopisto, diplomityö, 2008.
- [68] K. Sing, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 187–188, 2001, pp. 3–9.
- [69] R. K. Agha, G. De Weireld, M. Frère, A complete set of experimental devices for the determination of the gas separation capacity of adsorbents, *Adsorption*, Vol. 11, No. 1 Supplement, 2005, pp. 179–182.
- [70] Matti Järveläinen, Aaretti Kalevea, Annika Kaitajärvi, Jarmo Laaksi, Ulla Kanerva, Erkki Levänen , Compressive Strength Measurement of Brittle Granule Bed, Tampere, unpublised article, 2015, 32 s.
- [71] I. Suzuki, H. Sato, K-i. Saito, S. Oki, Apparent abnormal adsorption of nitrogen over NaA zeolite and adsorption of helium, *Journal of Catalysis*, Vol. 113, No. 2,

1988, pp. 540–543.

- [72] R. S. Luciano and S. Luciano, Structured Zeolite Adsorbents for CO<sub>2</sub> Separation Structured zeolite adsorbents for CO<sub>2</sub> separation. Luleå University of Technology, diplomityö, 2012.
- [73] S. Somiya, T. Chartier, A. Badev, Handbook of Advanced Ceramics. 2<sup>nd</sup> edition, Academic Press, 2013, 1258s.
- [74] M. Faes, H. Valkenaers, F. Vogeler, J. Vleugels, E. Ferraris, Extrusion-based 3D Printing of Ceramic Components, Procedia CIRP, vol. 28, 2015, pp. 76–81.

## LIITE 1: TARKAT RÖNTGENDIFFRAKTIOTULOKSET

Zeoliittijauhe Zeoflair 110		
Lämpökäsittely	Materiaali	Kidemuoto
Kuivaamaton	Alumiini alumiinisilikaatti (01-088-2290)	Kuutiollinen
	Zeoliitti $\beta$ (98-041-6768)	Tetragonaalinen
Kuivaus 300 °C	Alumiini alumiinisilikaatti (01-088-2290)	Kuutiollinen
	Alumiinisilikaatti (01-074-0274)	Orthorombinen
Poltto 1000 °C	Nepheliini (04-016-1738)	Heksagonaalinen
Zeoliittijauhe Zeoflair 1000		
Kuivaamaton	Kvartsi high (98-002-6431)	Heksagonaalinen
	Zeoliitti A (98-004-4530)	Kuutiollinen
Kuivaus 300 °C	Zeoliitti A (98-004-4530)	Kuutiollinen
Poltto 1000 °C	Nepheliini (05-001-0051)	Prhombohedraalinen
	Tetracalcium Tris(tetraoxodialuminate)Oxide (98-024-5370)	Kuutiollinen
Zeoliittijauhe Zeolite SA		
Kuivaamaton	Zeoliitti 4A (00-043-0142)	Kuutiollinen
Kuivaus 300 °C	Zeoliitti 4A (00-043-0142)	Kuutiollinen
Poltto 1000 °C	Nepheliini (00-035-0424)	Heksagonaalinen
Zeoliittipelletti Z10-04		
Kuivaamaton	Alumiini alumiinisilikaatti (01-088-2290)	Kuutiollinen
	Zeoliitti $\beta$ (98-041-6768)	Tetragonaalinen
Kuivaus 300 °C	Alumiini alumiinisilikaatti (01-088-2290)	Kuutiollinen
	Alumiinisilikaatti (01-074-0274)	Orthorombinen
Poltto 1000 °C	Nepheliini (04-016-1738)	Heksagonaalinen
Zeoliittipelletti Z12-07		
Kuivaamaton	Alumiinitecto-alumiinisilikaatti (01-088-2290)	Kuutiollinen
Kuivaus 300 °C	Alumiini tecto- alumiinisilikaatti (01-088-2290)	Kuutiollinen
Poltto 1000 °C	Litium alumiini silikaatti (04-016-0639)	Heksagonaalinen

## LIITE 2: ZEOLIITILLA WACHCOATATTUJEN KAPPALEIDEN MASSAN MUUTOKSET

	<b>Zeoliitin määrä + ionivaihdettu vesi</b>	<b>Kappale nro</b>	<b>Kordieriitin alkumassa</b>	<b>Washcoatatun kappaleen massa</b>	<b>massan muutos</b>
<b>X1 (f110)</b>	20 wt% zeoliitti	1	8,9602	9,232	0,2718
		16	4,5988	4,629	0,0302
<b>Y1 (f1000)</b>	20 wt% zeoliitti	2	8,793	8,904	0,111
		13	4,4123	4,503	0,0907
<b>Z1 (SA)</b>	20 wt% zeoliitti	3	9,0732	9,175	0,1018
		14	4,514	4,859	0,345
<b>X2 (f110)</b>	30 wt% zeoliitti	4	8,9183	9,447	0,5287
		17	4,5497	4,791	0,2413
		10	8,8172	10,106	1,2888
<b>Y2 (f1000)</b>	30 wt% zeoliitti	5	8,9292	9,74	0,8108
		15	4,2316	4,31	0,0784
		11	9,0187	10,249	1,2303
<b>Z2 (SA)</b>	30 wt% zeoliitti	6	9,1133	9,989	0,8757
		18	4,5188	4,735	0,2162
<b>X3 (f110)</b>	40 wt% zeoliitti	8	8,8852	10,642	1,7568
		20	4,7605	5,485	0,7245
<b>Y3 (f1000)</b>	40 wt% zeoliitti	7	8,7865	9,925	1,1385
		19	4,4539	4,756	0,3021
<b>Z3 (SA)</b>	40 wt% zeoliitti	9	8,8727	11,81	2,9373
		21	4,4156	5,676	1,2604
<b>X4 (f110)</b>	60 wt% zeoliitti	B2	1,379	2,058	0,679
<b>X5 (f110)</b>	20 wt% zeoliitti + 0,3 wt% silica	B4	1,329	1,383	0,054
<b>X6 (f110)</b>	40 wt% zeoliitti	B7	1,347	1,538	0,191
<b>Y4 (f1000)</b>	55wt% zeoliitti	B3	1,404	1,865	0,461
<b>Y5 (f1000)</b>	20 wt% zeoliitti + 0,3 wt% silica	B6	1,35	1,4	0,05
<b>Y6 (f1000)</b>	40 wt% zeoliitti	B8	1,268	1,36	0,092
<b>Z4 (SA)</b>	60 wt% zeoliitti	B1	1,39	1,834	0,444
<b>Z5 (SA)</b>	20 wt% zeoliitti + 0,3 wt% silica	B5	1,407	1,44	0,033